

SÉRIE A. n° 190

N° D'ORDRE : 214

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Jean ROUVILLOIS

Ingénieur-Chimiste

Diplômé de l'École de Physique et Chimie Industrielles de la Ville de Paris

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE L'ACTION DE L'OXYDE DE CARBONE SUR LE
BROMURE DE PHÉNYLMAGNÉSIUM EN PRÉSENCE DE DIFFÉRENTS
CHLORURES ANHYDRES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

21 JUIN

1929, devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN..... *Président*

M. GUICHARD....

E. DARMOIS.....

} *Examineurs*

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUBE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1929

SÉRIE A, n° 190
N° D'ORDRE : 214

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Jean ROUVILLOIS

Ingénieur-Chimiste

Diplômé de l'École de Physique et Chimie Industrielles de la Ville de Paris

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE L'ACTION DE L'OXYDE DE CARBONE SUR LE
BROMURE DE PHÉNYLMAGNÉSIUM EN PRÉSENCE DE DIFFÉRENTS
CHLORURES ANHYDRES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

21 JUIN

Soutenues le 1929, devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN.....	<i>Président</i>
M. GUICHARD....	} <i>Examineurs</i>
E. DARMOIS.....	

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1929

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen Ch. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires P. APPELL, M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires. A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.

A. FERNBACH.
A. LEDUC.
R. DONGIER.
E. HÉROUARD.

ÉMILE PICARD Analyse supérieure et algèbre supérieure.
G. KOENIGS Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET Electrotechnique générale.
F. WALLERANT Minéralogie.
H. ANDOYER Astronomie.
P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel BERTHARD Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY Zoologie (Évolution des êtres organisés).
G. URBAIN Chimie générale.
Émile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS Aviation.
Jean PERRIN Chimie physique.
Rémy PERRIER Zoologie (Enseignement P.C.N.).
H. ABRAHAM Physique.
M. MOLLIARD Physiologie végétale.
E. CARTAN Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE Physiologie générale.
E. VESSIOT Théorie des fonctions et théorie des transformations.

Professeurs A. COTTON Physique générale.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY Physique.
Charles PÉREZ Zoologie.
Léon BERTRAND Géologie structurale et géologie appliquée.
R. LESPIEAU Théories chimiques.
E. RABAUD Biologie expérimentale.
P. PORTIER Physiologie comparée.
E. BLAISE Chimie organique.
P.-A. DANGEARD Botanique.
Paul MONTEL Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT Anatomie et Histologie comparées.
O. DUBOSQ Biologie maritime.
G. JULIA Mathématiques générales.
A. MAILHE Étude des combustibles.
L. LUTAUD Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB Géologie.
P. PASCAL Chimie minérale.
Léon BRILLOUIN Théories physiques.
V. AUGER Chimie appliquée.

E. PÉCHARD Chimie (Ens^t P.C.N.).
M. GUICHARD Chimie minérale.
A. GUILLET Physique.
C. MAUGUIN Minéralogie.
L. BLARINGHEM Botanique.
A. MICHEL-LÉVY Pétrographie.
A. DEREIMS Géologie.
A. DENJOY Calcul diff^{er} et intég^{al}.
H. BÉNARD Physique (P.C.N.).
E. DARMOIS Physique.
C. BRUHAT Physique.
H. MOUTON Chimie physique.

L. JOLEAUD Paléontologie.
M. JAVILLIER Chimie biologique.
A. DUFOUR Physique (P.C.N.).
F. PICARD Zoologie (Évolution des êtres organisés).
ROBERT-JÉVY Zoologie.
L. DUNOYER Optique appliquée.
A. GULLIERMOND Botanique (P.C.N.).
A. DEBIERNE Radioactivité.
M. FRÉCHET Calculs des Probabilités et Physique mathém.
N. Chimie analytique.

Secrétaire A. PACAUD.



A MONSIEUR LE PROFESSEUR A. JOB

In memoriam.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR G. URBAIN

Membre de l'Institut

Très respectueux hommages.

A MES MAÎTRES
DE L'ÉCOLE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE
INDUSTRIELLES DE LA VILLE DE PARIS

Hommages et reconnaissance.

A MON PÈRE

Le Médecin Général Rouvillois
Membre de l'Académie de Médecine

A MES PARENTS

PRÉFACE

C'est à M. le professeur Job que revient l'idée première de ce travail. C'est lui qui m'en a donné les directives et qui, depuis deux ans, a bien voulu mettre à ma disposition les précieuses ressources de son laboratoire pour le mener à bien.

Il a toujours été pour moi un Maître bienveillant ; il s'est constamment intéressé à mes recherches, et, même au cours de sa douloureuse maladie, il n'a cessé de me prodiguer ses conseils.

Il a bien voulu, grâce à la libéralité de la Fondation Edmond de Rothschild, m'apporter l'aide matérielle dont j'avais besoin pour poursuivre mes recherches.

Je lui reste donc profondément reconnaissant de ses nombreux bienfaits à mon égard et je considère comme un pieux devoir de saluer respectueusement sa mémoire et de lui dédier ce modeste travail.

Après la mort de M. A. Job, M. le professeur G. Urbain a bien voulu me permettre d'achever mes recherches en m'aidant de ses savants conseils. Il me fait aujourd'hui le très grand honneur de présider ma thèse ; je lui en exprime ma plus vive reconnaissance.

Étude de l'action de l'oxyde de carbone sur le bromure de phénylmagnésium en présence de différents chlorures anhydres

INTRODUCTION

La chimie des dérivés organométalliques offre un grand champ d'action pour étudier le mécanisme des réactions, c'est-à-dire pour déceler l'existence de composés définis mais fugitifs — quelquefois fort complexes — qui constituent un terme de passage nécessaire dans un très grand nombre de réactions.

A. Job a exploré ce domaine dans le dessein d'y trouver de nouvelles formes mobiles et de nouveaux types de mécanisme. Ce choix fut à la fois extrêmement heureux, et très fécond, car les éléments métaux unis aux groupes carbonés leur communiquent une mobilité inaccoutumée et souvent imprévue.

Avec la collaboration de R. Reich, il a reconnu que la liste des métaux capables de fournir des dérivés organométalliques devait s'étendre au fer, au nickel, au cobalt, au chrome, au molybdène, au

tungstène, à l'uranium, au vanadium et, vraisemblablement à tous les éléments.

Ces deux chercheurs ont employé les dérivés organomagnésiens, qui offrent une méthode générale commode pour préparer les composés organométalliques déjà connus et qui, par extension, ont permis d'atteindre des dérivés organométalliques nouveaux.

A partir de 1904, de nombreux essais ont été tentés au point de vue de l'extension de ces corps.

Morgan et Drew (1), Tabern, Orndorff et Dennis (2) ont étudié les dérivés organométalliques du germanium.

Pfeiffer (3) a obtenu le diéthylétain.

Pfeiffer et Truskier ont préparé le plomb tétraphényle (4).

L'action des composés organomagnésiens sur le chlorure de bismuth a été réalisée pour la première fois par Pfeiffer, qui s'est montré un véritable pionnier dans cette étude des doubles décompositions entre sels de métaux et réactifs de Grignard. En collaboration avec Pietsch (5), il a obtenu la triphénylbismuthine par action du bromure de phénylmagnésium sur le trichlorure de bismuth.

Pfeiffer et Truskier (6) ont encore expérimenté,

1. *Chem. Sec.*, 1925, t. 127, p. 1760.

2. *Am. Chem. Soc.*, 1925, t. 47, p. 2039.

3. *Ber.*, 1911, t. 44, p. 1269.

4. *Ber.*, 1904, t. 37, p. 1125.

5. *Ber.*, 1904, t. 37, p. 4622.

6. *Ber.*, 1904, t. 37, p. 1125.

les premiers, l'action des halogénures de mercure sur les réactifs de Grignard : ils ont ainsi obtenu le diphénylmercure.

Le dérivé organomagnésien lui-même, par double décomposition avec des chlorures métalliques, a permis d'atteindre des composés organométalliques de l'or (1) (1907) et du platine (2) (1909) ou du chrome dans la série phénylée en 1919 (Hein et ses collaborateurs) (3). Et ces éléments, or, platine et chrome, se trouvent précisément dans des séries de la table périodique où l'on ne connaissait pas encore de tels composés.

On pouvait donc se demander si tous les éléments ne sont pas susceptibles de donner des dérivés organométalliques et si les succès qu'on avait pu rencontrer jusqu'ici dans les tentatives de préparation n'étaient pas dus au choix du réactif ou à des conditions extérieures.

L'étude des composés organométalliques a montré le parti que l'on pouvait tirer des dérivés organozinciques mixtes, réactifs plus ménagés que les composés magnésiens pour l'extension systématique de la préparation des corps organométalliques. Le dérivé magnésien ayant une action très rapide, il en résulte souvent un dégagement de chaleur très vif d'où faibles rendements en composé organométallique ; ou, dans de nombreux cas, il y a décom-

1. W.J. Pope et Gibson, *Chem. Soc.*, t. 91, p. 2061, 1907.

2. W. J. Pope et Peachey, *Chem. Soc.*, t. 95, p. 571, 1909.

3. F. Hein, *Ber.*, t. 52, p. 195.

position totale du dérivé organomagnésien. Témoins les essais de Kondyref et Fomine (1) sur les sels de fer, de cuivre, de nickel, de cobalt et de molybdène qui n'ont donné d'autres résultats que des synthèses de carbures d'hydrogène.

A. Job et R. Reich ont observé la réaction du composé organozincique mixte sur des chlorures anhydres très variés et ont presque acquis la conviction que les dérivés organométalliques existent dans toutes les séries, peut-être sans exception. Les essais ont porté sur les halogénures de fer, de nickel, de cobalt, de chrome, de molybdène, de tungstène, d'uranium, de vanadium, de thorium, etc...

C'est ainsi que A. Job et R. Reich ont démontré l'existence de l'iodure de fer éthyle (2).

Ces deux savants avaient également acquis la conviction que des dérivés organiques devaient exister pour les métaux qui s'étaient montrés jusqu'alors rebelles à de telles combinaisons. Parmi ceux-ci, le cuivre et l'argent ont fourni des composés organométalliques (3). Kondyref et Fomine, Hein, Krizeroski et Turner avaient déjà constaté que les composés organomagnésiens réduisaient les sels de cuivre à l'état de sels cuivreux et même de métal avec formation d'hydrocarbures, sans permettre d'atteindre les dérivés organométalliques correspondants.

1. *Journ. Soc. phy. chim. R.*, 1914, t. 46, p. 620 et 1915, t. 47, p. 191.

2. A. Job et R. Reich, *C. R.*, t. 174, 1922, p. 1358.

3. A. Job et R. Reich, *C. R.*, t. 177, 1923, p. 322.

Néanmoins le cuivre phényle C^6H^5Cu a été isolé par action directe d'un sel cuivreux sur une solution étherée de bromure de phénylmagnésium, après les essais infructueux de Krizenski et Turner (1) qui n'avaient obtenu que du diphenyle. Par réaction entre le bromure d'argent et le bromure de phénylmagnésium, l'argent phényle, composé beaucoup plus instable que le dérivé correspondant du cuivre, a été aussi préparé. Dans ces deux cas, R. Reich était revenu au réactif organomagnésien, les dérivés organozinciques se trouvant trop actifs vis-à-vis des sels de cuivre et d'argent.

A. Job et R. Reich ont alors cherché à obtenir du nickel actif tout comme le fer, venant de la décomposition de son composé organométallique. En faisant réagir le chlorure de nickel $NiCl^2$ sur le bromure de phénylmagnésium C^6H^5MgBr , ils ont préparé une solution d'un composé phénylé de nickel qui présente des propriétés aussi singulières qu'inattendues (2). Le nickel organométallique fixe l'oxyde de carbone, l'oxyde azotique, l'éthylène, l'acétylène, et, ces molécules sont engagées sous des formes mobiles d'où elles sortent activées pour des transformations nouvelles : dans le cas du nickel et de l'oxyde de carbone, ce mode d'action constitue une méthode de préparation du nickel-carbonyle.

Cette étude de l'action de l'oxyde de carbone sur les dérivés organomagnésiens a depuis longtemps

1. *Chem. Soc.*, 1919, t. 115, p. 559.

2. A. Job et R. Reich, *C. R.*, t. 177, 1923, p. 1439.

déjà été l'objet de nombreuses recherches et de multiples travaux. Elle se résume en ce sens que, un composé organomagnésien relativement stable comme le bromure de phénylmagnésium ou le bromure d'éthylmagnésium ne fixe pas l'oxyde de carbone dans les conditions ordinaires.

Pour qu'il y ait réaction, il faut former un composé intermédiaire, très instable, donc très actif, obtenu en faisant réagir des sels métalliques de la série du fer, tels que le chlorure de nickel, le chlorure de cobalt, le perchlorure de fer, le chlorure chromique. L'oxyde de carbone, molécule non saturée, se fixe alors sur ces corps instables et cette molécule peut être activée en vue de réactions nouvelles.

En 1926, A. Job et A. Cassal (1) ont préparé le chrome-carbonyle par fixation de l'oxyde de carbone sur le bromure de phénylmagnésium en présence de chlorure chromique comme catalyseur. Un certain nombre de produits organiques prennent en outre naissance dans cette réaction que les auteurs ont justifiée par un composé phénylé du chrome. Ces expériences constituent une belle vérification des hypothèses de A. Job qui, guidé par des considérations sur les théories électroniques modernes, avait prévu un chrome-carbonyle stable de formule $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

C'est à la généralisation de ce travail que je me suis attaché sous la bienveillante direction de M. le

1. A. Job et A. Cassal, *C. R.*, 183, p. 392, 1926.

Professeur Job, J'ai fixé de l'oxyde de carbone sur du bromure de phénylmagnésium en présence de différents chlorures anhydres : chlorure de nickel, chlorure de cobalt, perchlorure de fer et chlorure ferreux, trichlorure de vanadium et dichlorure de vanadium, pentachlorure de molybdène, hexachlorure de tungstène.

Ces chlorures n'ont pas été choisis au hasard : ce sont des corps de métaux situés dans une même partie de la classification périodique.

Je me suis fixé deux buts dans ce travail :

a) La recherche du métal-carbonyle quand il était inconnu ;

b) La caractérisation des différents produits organiques qui prennent naissance dans la réaction. Ces composés se trouvant être, par leur structure, les témoins des réarrangements dont ils sont issus, il m'a été possible de donner une explication plausible du mécanisme des réactions que j'ai étudiées.

J'ai ainsi réussi à isoler le tungstène-carbonyle $W(CO)_6$ (1) et à préparer de nouveau le molybdène-carbonyle $Mo(CO)_6$ d'une façon pratique. Ces deux faits sont venus confirmer d'une façon éclatante les prévisions de généralisation de A. Job.

Mon travail a été divisé comme suit :

1^{re} partie : Obtention de chlorures anhydres ;

2^e partie : Action des chlorures de nickel et de cobalt ;

3^e partie : Action du perchlorure de fer ;

1. *C. R.*, t. 187, p. 564, 1928.

4^e partie : Action du trichlorure de vanadium ;
5^e partie : Action du pentachlorure de molybdène
et de l'hexachlorure de tungstène.

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire
de Chimie générale de la Sorbonne.

PREMIÈRE PARTIE

MATIÈRES PREMIÈRES. DOSAGES. APPAREIL UTILISÉ

CHAPITRE PREMIER

MATIÈRES PREMIÈRES ET LEUR DOSAGE

Pour toutes ces opérations de catalyse, il importe d'avoir des corps absolument purs. Je me suis donc astreint à avoir des chlorures possédant les deux qualités indispensables suivantes : *être rigoureusement anhydres et purs*. Ces corps doivent être anhydres, pour que l'eau ne réagisse pas sur les dérivés magnésiens, ce qui viendrait diminuer les rendements ; ils doivent être purs, car toute trace d'impureté peut rendre ces chlorures totalement inactifs (cas du chlorure de manganèse), ou faire orienter la réaction de toute autre façon, comme je l'ai constaté dans le cas du nickel et du cobalt.

J'ai préparé ainsi du chlorure de nickel, du chlorure de cobalt, du perchlorure de fer, du trichlorure de vanadium, du pentachlorure du molybdène, de l'hexachlorure de tungstène.

Au début de mes travaux, j'avais essayé de préparer ces chlorures anhydres par déshydratation des produits commerciaux quand ils existaient, mais ces corps ne sont que rarement très purs et de plus on se heurte à de sérieuses difficultés lorsqu'on veut enlever les dernières molécules d'eau.

J'avais pensé alors à la méthode de Matignon et Bourion (1), au chlore et au chlorure de soufre, mais il reste toujours du soufre que l'on ne peut enlever dans le produit final.

Je me suis adressé à des méthodes particulières qui consistent le plus souvent à faire une attaque convenable du métal pur. Chaque produit était soigneusement analysé pour avoir une idée de sa pureté : j'insiste ici sur l'utilité de ces analyses qui m'ont permis de déceler une anomalie lors des activations avec le chlorure de nickel et le chlorure de cobalt.

Préparation du chlorure de nickel anhydre

Je suis parti de nickel Mond à 99,90 à 99,95 % de pureté. On le dissout à chaud dans l'eau régale (1 p. NO^3H pur et 2,5 p. HCl pur). Quand l'attaque est terminée, on ajoute de l'acide chlorhydrique et on chasse les vapeurs nitreuses pour obtenir du chlorure du nickel en solution. En évaporant à sec et déshydratant à 140° on obtient du chlorure de

1. *C. R.*, t. 138, p. 631, 1904.

nickel anhydre mais qui ne réagit pas bien sur le bromure de phénylmagnésium. On obtient un chlorure très actif en passant par le chlorure double NiCl_2 , $\text{Am Cl} + 6\text{H}^2\text{O}$ (1). A cet effet, à la solution de chlorure de nickel, on ajoute du chlorure d'ammonium pur, dissout dans l'eau. On concentre, évapore à sec, puis on calcine en agitant constamment pour décomposer ce chlorure double, en chauffant au bain de sable vers 200° , jusqu'à cessation des fumées blanches de chlorure d'ammonium. L'opération est longue, il faut trois jours environ. On broie le chlorure obtenu dans un mortier chaud, on le tamise rapidement et on le conserve bien bouché car il est hygroscopique : il possède alors une belle teinte jaune d'or.

Analyse du produit obtenu. — Le nickel a été dosé par électrolyse sous 1 ampère et le chlore pesé à l'état de chlorure d'argent.

	Calculé	Composition moyenne de 3 déterminations
Ni	45,27	45,32
Cl^2	54,73	54,63

Préparation du chlorure de cobalt anhydre.

Ici, je me suis contenté de déshydrater le chlorure hydraté. L'opération marche bien et j'ai trouvé un excellent chlorure de cobalt CoCl_2 , $6\text{H}^2\text{O}$, chez Poulenc, complètement exempt de nickel (réaction négative à la diméthylglyoxime).

1. Adams et Merriçh, *Chem. N.*, 25, 187, 1872.

On déshydrate ce chlorure en le chauffant à 140° et, pour éviter toute formation d'oxyde, on opère dans un courant de gaz chlorhydrique qu'on remplace ensuite par de l'azote (1).

J'ai employé avec avantage l'appareil suivant qui m'a permis d'obtenir 50 gr. de chlorure anhydre à la fois (fig. 1) :

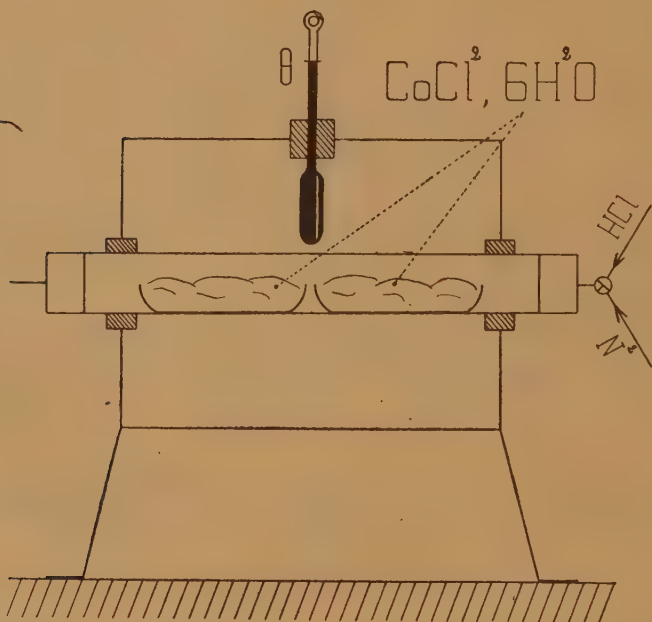


Fig. 1

Le chlorure hydraté était placé dans des nacelles de porcelaine, dans un tube de verre qui pouvait être chauffé par un bain d'air à 140° . On faisait circuler du gaz chlorhydrique sec et quand toute trace

1. Richards et Baxter, *Chem. N.*, 81, 112, 125, 139, 1900.

d'humidité avait disparu du tube on remplaçait ce gaz par de l'azote fourni par une bombe. Ce gaz avait au préalable circulé sur du cuivre chauffé au rouge pour lui enlever tout son oxygène.

J'ai pu ainsi préparer, en peu de temps, 200 gr. de chlorure anhydre, bleu très pâle, que l'on conserve dans le vide sur anhydride phosphorique.

Analyse du produit obtenu. — Le cobalt a été dosé par électrolyse et le chlore à l'état de chlorure d'argent.

	Calculé	Composition moyenne de 4 déterminations
Co.....	45,39	45,42
Cl ²	54,61	54,55

Préparation d'une solution étherée de perchlorure de fer.

Le perchlorure de fer étant soluble dans l'éther, j'ai profité de cette circonstance pour préparer une solution de titre connu, qui réagit bien mieux que les chlorures solides. J'ai utilisé le perchlorure de fer anhydre sublimé. Ce corps est versé avec précaution, car il y a échauffement, dans de l'éther anhydre, dans un flacon bouché à l'émeri. On agite fortement : la dissolution est instantanée ; l'on filtre rapidement l'oxyde de fer et l'on bouche soigneusement.

Dosage de la solution du perchlorure de fer. — J'ai utilisé la méthode de Mohr, basée sur la réaction suivante :



Il faut opérer dans une atmosphère de gaz carbonique.

Généralement j'employais des solutions telles que 10 cc. = 1 gr. de perchlorure de fer.

Préparation du pentachlorure de molybdène et de l'hexachlorure de tungstène.

Ces deux chlorures ont été préparés par chloruration directe des fontes de molybdène et de tungstène. Le chlore employé doit être dépourvu d'air et d'humidité, si l'on veut éviter la formation d'oxychlorures dans le corps obtenu.

J'ai employé avec grand avantage un tube à ampoules, comme me l'avait recommandé M. Guichard (fig. 2) :



Fig. 2

Après avoir bien purgé l'appareil par du chlore sec, on chauffe le métal, et le chlorure, entraîné par volatilisation, peut être réparti dans les diverses ampoules où il subit en même temps une sorte de fractionnement. On scelle ensuite toutes ces ampoules

à la lampe et on conserve ainsi ces corps dans une atmosphère de chlore. Cette précaution est surtout nécessaire pour le chlorure de molybdène, car il est des plus altérable.

Analyse des produits obtenus. — Le molybdène et le tungstène ont été dosés à l'état de trioxydes, le chlore pesé à l'état de chlorure d'argent.

	Calculé	Composition moyenne de plusieurs déterminations
Mo.....	35,12	35,18
Cl ⁵	64,88	64,83
W.....	46,37	46,40
Cl ⁶	53,63	56,57

Dans la suite, j'ai utilisé du pentachlorure de molybdène et de l'hexachlorure de tungstène de la maison Schuchardt ; ces deux corps se trouvant être aussi purs et aussi actifs.

Préparation du trichlorure de vanadium.

J'ai rencontré ici de grosses difficultés pour obtenir du trichlorure de vanadium pur ; le tétrachlorure de vanadium qui sert d'intermédiaire est un produit très pénible à manipuler. La méthode qui a été employée est celle qui sert à Roscoe (1) pour préparer les composés de vanadium.

Le trichlorure de vanadium a été préparé en décomposant le tétrachlorure VCl_4 à son point

1. *Philosophical Trans. of the Royal Society of London*, p.679-692, t. 159, 2^e partie, 1869.

d'ébullition 154°, dans un courant de gaz carbonique pur et sec. Il y a une dissociation partielle et le gaz carbonique enlève le chlore mis en liberté :



Le tétrachlorure VCl^4 lui-même a été préparé en faisant passer un courant de chlore sec sur du nitrure de vanadium chauffé au rouge. Le nitrure de vanadium à son tour est obtenu en faisant passer un lent courant de gaz NH^3 sur du métavanadate d'ammoniaque à la température du rouge blanc.

Cette méthode donne un produit très pur de couleur fleur de pêcher, mais c'est un procédé long et fort pénible et l'on n'obtient que peu de matière à la fois. La préparation du nitrure est fort longue car l'on doit opérer au four électrique vers 1.200° et l'on est de suite limité à la capacité du four. L'obtention du tétrachlorure VCl^4 nécessite l'emploi d'appareils étanches munis de condenseurs sérieux. En outre elle est fort désagréable car le tétrachlorure doit être rectifié de nombreuses fois dans un courant de chlore sec pour obtenir un produit pur. Enfin les vapeurs de ces corps sont toxiques.

Je me suis contenté dans la suite, ayant pu obtenir du tétrachlorure de vanadium très pur de la maison Schuchardt, de décomposer ce corps à sa température d'ébullition, dans un courant de gaz carbonique. La seule précaution à prendre est d'éviter tout contact de l'air ou de l'humidité qui donneraient de l'oxychlorure très difficile à éliminer.

Analyse du produit obtenu.

	Calculé	Trouvé
V.....	32,5	32,55
Cl ³	67,5	67,42

Le vanadium est pesé en pentoxyde $V^2 O^5$ et le chlore dosé en chlorure d'argent.

Je ne parlerai pas de la préparation du bromure de phénylmagnésium, elle est trop connue pour que j'insiste sur ce sujet. J'ai utilisé du magnésium venant des trafileries du Havre mis en tournure au Conservatoire national des Arts et Métiers.

J'insisterai seulement sur l'utilité des dosages fréquents du bromure de phénylmagnésium au cours des opérations, pour suivre à chaque instant l'évolution du composé organomagnésien.

Ces recherches sur les dérivés organométalliques doivent en effet prendre une base sûre dans des méthodes d'analyse éprouvées. J'ai utilisé la méthode de dosage de A. Job et R. Reich (1) qui permet, par un procédé précis et rapide, de déterminer, sur des prélèvements minimes, la teneur réelle d'une solution en dérivé organométallique. J'ai pu ainsi suivre au cours de leurs réactions, l'apparition ou la disparition progressive de ces composés.

Cette méthode est basée sur la réaction :



R représente un radical organique et X un halo-

1. *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. 33, p. 1414 à 1434.

gène. Contrairement aux idées de Gilman (1), cela est une méthode de choix. Voici le principe :

Dans un flacon bien sec, à un excès connu d'iode dans l'éther anhydre, on ajoute un volume connu de la solution magnésienne à titrer. Aussitôt le mélange effectué, on acidule par de l'acide acétique à 2 % et l'on dose l'excès d'iode par l'hyposulfite $\frac{N}{10}$. Cette méthode ne donne que 2 % de différence entre les nombres extrêmes et présente l'avantage sur la méthode acidimétrique que l'on ne dose pas en même temps les composés $RO \cdot Mg \cdot X$ qui se forment toujours par suite de l'action de l'air.

J'ai utilisé le plus souvent un bromure de phénylmagnésium tel que 1 cc. de solution représente 0,35 gr. de C^6H^5MgBr , ce qui fait environ 1/10 de molécule pour 50 cc.

Enfin l'oxyde de carbone employé a été préparé par action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide formique concentré. Ce gaz était lavé dans des laveurs à potasse. Il titrait de 99,5 à 99,8 % au chlorure cuivreux ammoniacal.

1. *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, p. 150.

CHAPITRE II

APPAREIL UTILISÉ

Je me suis toujours servi du même appareil, dont la partie essentielle est constituée par un ballon en pyrex à 3 tubulures. J'avais à ma disposition tout un jeu de ces ballons, de capacité différente.

La tubulure centrale porte le système d'agitation interne à joint de mercure, et l'arrivée de l'oxyde de carbone (voir la figure 4).

Le système d'agitation est représenté par la figure 3. Il est constitué par un tube A qui sert de guide à l'agitateur. Ce tube est soudé au centre d'une cuvette B destinée à recevoir le mercure.

Sur l'agitateur C se trouve fixé, concentriquement, un tube D qui vient faire joint, en plongeant dans le mercure. A sa partie supérieure, ce tube D possède un rétrécissement qui permet de le réunir à l'agitateur par un morceau de caoutchouc à vide. La hauteur de mercure est de 7 à 8 cm.

L'agitateur est en cristal et le guide en pyrex ; il doit tourner avec un léger jeu, un trop grand espace est nuisible : il entraînerait des trépidations qui pourraient amener le bris du système. Il est nécessaire de prendre du cristal et du pyrex pour l'agitateur et son guide : on évite ainsi l'usure par

frottement qui serait considérable si l'on employait du verre.

L'agitateur (diamètre ≈ 5 mm.) a la forme repré-

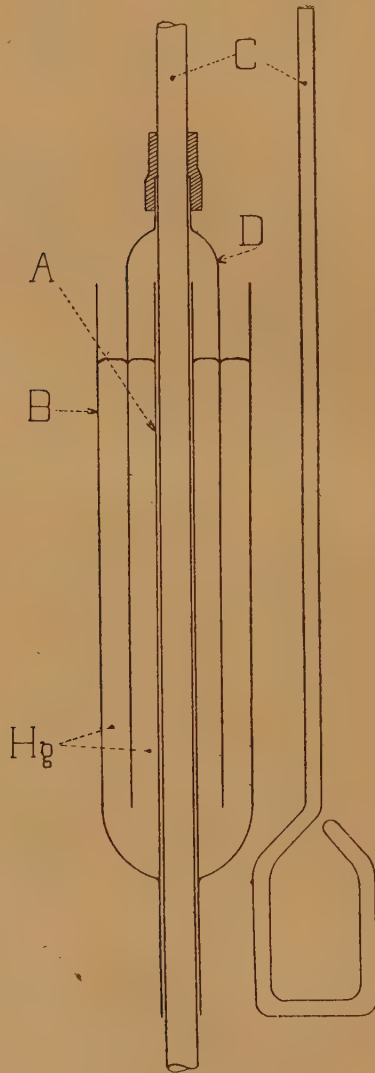


Fig. 3

sentée par la figure 3 : on obtient ainsi un brassage du liquide, aussi bien en surface qu'en profondeur. Il est mû par un petit moteur électrique, branché à

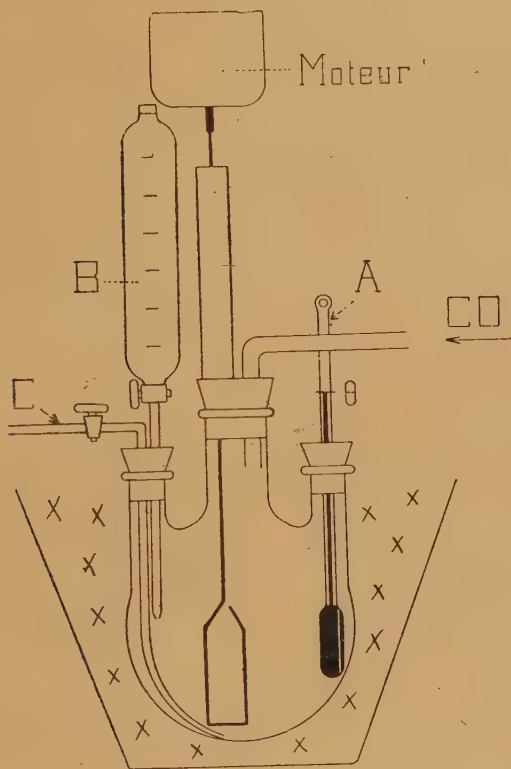


Fig. 4

l'aide d'un manchon de caoutchouc, ce qui assure assez de souplesse au système.

Le ballon tritubulé et ses annexes sont représentés par la figure 4 :

Une des tubulures latérales porte un thermomètre A. L'autre est munie :

1^o D'une ampoule graduée B destinée à introduire des quantités déterminées de liquide magnésien. Pour des petites fractions de bromure de phénylmagnésium, l'ampoule était remplacée par une burette graduée en centimètres cubes.

2^o D'un tube plongeant au fond du ballon C et muni d'un robinet. Ce tube sert à faire des prélèvements du liquide contenu dans le ballon pour faire des dosages pendant la durée de la réaction. En faisant une légère dépression on pouvait ainsi soutirer quelques centimètres cubes de liquide à l'abri de l'air. Ce tube est fermé pendant la durée des opérations : il ne sert que pour les prises d'essais.

Cet ensemble doit être rigoureusement étanche et sec ; ce sont deux conditions indispensables à réaliser pour la bonne conduite des opérations.

L'oxyde de carbone était fourni par un gazomètre en verre gradué et rempli d'eau saturée de sel marin, ce qui évitait la dissolution de l'oxyde de carbone dans l'eau. Ce gaz était toujours rigoureusement sec à son entrée dans le ballon à réactions. A cet effet il traversait un compte-bulles à acide sulfurique concentré, puis était desséché en traversant une série de tubes en U garnis de ponce sulfurique et de ponce phosphorique.

Un dispositif analogue, mais fournissant de l'azote était branché à l'orifice supérieur de l'ampoule graduée ; il était destiné à introduire le dérivé magnésien sous pression de gaz inerte, pour éviter tout

contact du liquide avec l'oxygène de l'air ou l'humidité.

REMARQUES IMPORTANTES.

I. J'ai toujours opéré dans les mêmes conditions pour avoir des résultats comparables. Le ballon était dans tous les cas plongé dans la glace pour maintenir sa température interne entre 0 et 2°. Cette température n'a pas été choisie au hasard, mais a été adoptée après avoir déterminé les seuils de réaction : dérivé magnésien + chlorures. Pour cela, j'ai mis en présence du bromure de phénylmagnésium avec les différents chlorures, en agitant en atmosphère d'oxyde de carbone. J'ai opéré en commençant à -15° et j'ai peu à peu laissé réchauffer le ballon. A -5° , l'absorption commence ; elle ne devient notable que vers 0° . Au-dessus de 5° , la réaction s'emballe ; l'éther peut même entrer en ébullition.

Je me suis placé à la température la plus basse possible pour ne pas risquer de détruire les complexes intermédiaires et pour avoir malgré tout une certaine vitesse d'absorption. C'est à 0° que ces conditions se sont réalisées pour tous ces chlorures.

II. Dans toutes les opérations que j'ai étudiées, le dérivé magnésien était introduit dans une suspension éthéro-benzénique de chlorure. La durée d'écoulement du composé magnésien a été calculée dans

des expériences préliminaires : elle était de 100 cc. à l'heure. Ainsi la température à l'intérieur du ballon restait constante à 1 ou 2° près et l'on pouvait avoir des résultats comparables. La réaction $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$ + chlorures étant fortement exothermique, cette durée d'introduction était nécessaire pour ne pas avoir d'élévation de température.

DEUXIÈME PARTIE

ACTION DE L'OXYDE DE CARBONE SUR LE BROMURE DE PHÉNYLMAGNÉSIUM EN PRÉSENCE DE CHLORURE DE NICKEL ET DE CHLORURE DE COBALT

J'ai étudié simultanément les actions de ces deux chlorures de métaux très voisins, car l'on pouvait s'attendre à obtenir des résultats identiques ou tout au moins très rapprochés. Effectivement, j'ai constaté un grand parallélisme dans les réactions et j'ai abouti à des conclusions analogues.

Je donnerai tous les détails d'expérience avec le chlorure de nickel, me contentant d'indiquer les points qui diffèrent pour le cobalt.

A. — Absorption de l'oxyde de carbone.

Dans le ballon à réactions on introduit 50 cc. d'éther anhydre et 50 cc. de benzine anhydre pour dissoudre les éthers de $MgBrCl$ qui prennent naissance dans le courant de la réaction, puis 13 gr. de chlorure de nickel, soit $1/10$ de molécule. Cette quantité de chlorure a été déterminée par des expériences préliminaires.

Pour cela, dans des quantités différentes de chlorure de nickel (1, 2, 3... jusqu'à 20 grammes) en suspension éthéro-benzénique, j'ai introduit une même quantité de bromure de phénylmagnésium, 200 cc. (4/10 mol.) et j'ai noté les quantités d'oxyde de carbone absorbées.

En dessous de 10 grammes, j'ai constaté des absorptions partielles. Au-dessus de 15 grammes, la quantité d'oxyde de carbone fixée reste la même. J'ai adopté 13 gr. pour avoir un chiffre rond de molécule, ce qui facilite l'établissement des bilans.

Voici par exemple des chiffres obtenus avec le chlorure de cobalt ; le chlorure de nickel donne des quantités très voisines et se comporte comme celui de cobalt.

$$\text{C}^6\text{H}^5 \text{ Mg Br introduit : } 200 \text{ cc.} = \frac{4}{10} \text{ mol.}$$

gr. CoCl^2 mis en œuvre	cc. CO absorbés (0° — 760 m/m)
4	3.500
4,5	4.500
6	6.000
7	6.500
8	7.500
9	8.000
10	8.800
12	8.700
15	8.750

Le chlorure anhydre est pesé dans un pèse-filtre, en opérant les manipulations le plus rapidement possible pour éviter que le corps ne reprenne de l'humidité.

Après introduction du chlorure, le ballon est plongé

dans la glace fondante. Cette température de 0° a été adoptée après avoir déterminé les seuils de réaction : dérivé magnésien sur chlorures. L'appareil est purgé par de l'oxyde de carbone pur et sec ; cette purge se fait en laissant s'échapper le gaz par l'ampoule graduée qui est, à ce moment encore, dénuée de composé magnésien. Pour chasser tout l'air de l'appareil, 4 à 5 litres d'oxyde de carbone suffisent. Après quoi, le robinet de l'ampoule est fermé et un gazomètre rempli d'oxyde de carbone est mis en relation avec le ballon. On maintient une pression de 5 cm. d'eau pour compenser les pertes de charge. L'agitateur est mis en route et l'on attend l'équilibre de température ce qui demande 1/4 à 1/2 heure. Pendant ce temps, l'ampoule graduée est chargée avec 200 cc. de bromure de phénylmagnésium, soit 4/10 de molécule.

Le dérivé magnésien est introduit goutte à goutte dans la suspension éthéro-benzénique de chlorure de nickel. Cette précaution est indispensable car la réaction $C^6H^5MgBr + \text{chlorures}$ est fortement exothermique, et l'on risquerait d'orienter la réaction de toute autre façon. Cet échauffement est la cause probable de nombreux échecs dans ces recherches de dérivés organométalliques.

L'introduction du liquide magnésien, sous pression d'azote (quelques cm d'eau) se fait à raison de 100 cc. par heure : de cette façon la température du liquide du ballon reste constamment entre 1 et 2°. Ceci est très important à observer si l'on veut

avoir, par des courbes, une idée de la vitesse d'absorption de l'oxyde de carbone.

Aussitôt que les premières gouttes du dérivé magnésien tombent dans le ballon, le liquide brunit, puis noircit rapidement, et l'on observe une très rapide absorption.

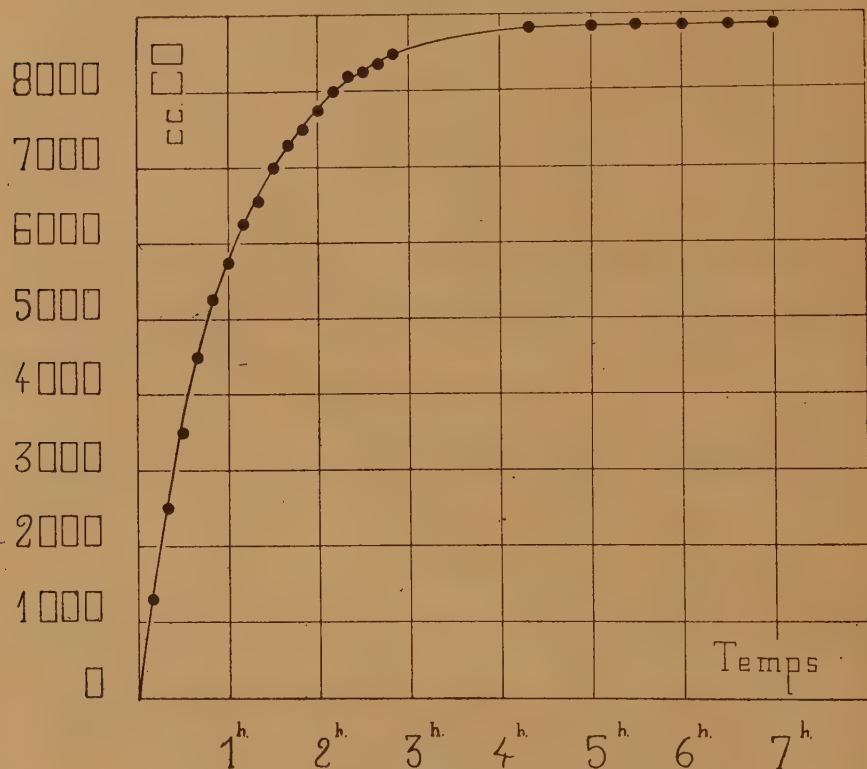


Fig. 5

Après 1 heure d'agitation, on a déjà fixé plus de 5 litres d'oxyde de carbone, puis l'absorption se ralentit et au bout de 5 heures, il n'est plus fixé de ce gaz.

En 5 heures, il a été fixé environ $4/10$ de molécule d'oxyde de carbone,

Il a été absorbé 8850 cc. d'oxyde de carbone à 17° et sous 764 m/m ou 8475 cc. de ce gaz à 0° et sous 760 m/m.

En portant en abscisses les temps et en ordonnées les cc. de gaz fixés, on obtient une courbe dont l'allure est celle de la figure 5.

Avec le chlorure de cobalt, à 2 ou 3 % près, les quantités d'oxyde de carbone absorbées sont les mêmes.

L'on peut dire que le dérivé magnésien et l'oxyde de carbone sont entrés en réaction, molécule à molécule, pour une quantité de chlorure anhydre (NiCl_2 ou CoCl_2) de $1/10$ de molécule.

J'ai du reste multiplié les expériences, en faisant varier les quantités de composé magnésien mises en jeu ; j'ai toujours constaté la même équivalence.

cc. $\text{C}^6\text{H}^5 \text{ Mg Br.}$	NiCl_2 ou CoCl_2	Cc. CO fixés
50 : $\frac{1}{10}$ mol.		0° — 760 m/m.
100 : $\frac{2}{10}$ mol.		2.250
		4.400
150 : $\frac{3}{10}$ mol.	$\frac{1}{10}$ mol. = 13 gr.	6.750
200 : $\frac{4}{10}$ mol.		8.500
250 : $\frac{5}{10}$ mol.		11.400
300 : $\frac{6}{10}$ mol.		13.300

Ces expériences ont été faites avec des quantités

de chlorure de nickel ou de chlorure de cobalt égales à 1/10 de mol.. C'est donc le magnésien qui joue le rôle d'accepteur d'oxyde de carbone, tandis que le chlorure anhydre joue celui d'acteur, je ne dis pas catalyseur, car l'on ne retrouve pas le chlorure en totalité en fin de réaction.

B. — Hydrolyse du liquide.

Quand l'absorption est terminée, le contenu du ballon, qui a pris une teinte noire, est versé dans une ampoule à décanter sur 500 grammes de glace et 20 cc. d'acide sulfurique.

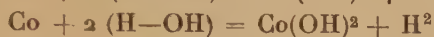
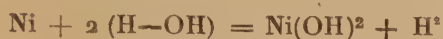
On ne constate aucun échauffement, ce qui est une preuve que tout le dérivé magnésien a disparu. On agite pour bien dissoudre les sels de nickel ou de cobalt et de magnésie et laisse reposer quelques minutes.

En opérant de la sorte, j'avais remarqué un dégagement gazeux et une pression à l'intérieur de l'ampoule à décanter ; voulant connaître la nature de ce gaz, j'ai opéré autrement. L'hydrolyse a été effectuée dans le ballon même où eut lieu la réaction.

A cet effet, l'ampoule était chargée avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique (à 4 %) et un gazomètre vide était branché là où arrivait l'oxyde de carbone pendant la réaction. En faisant tomber l'eau avec précaution dans le liquide du ballon refroidi à 0°, j'ai effectivement recueilli un gaz qui n'était pas de l'oxyde de carbone venant d'une décompo-

sition — comme je l'avais d'abord cru — mais de l'hydrogène, absorbé intégralement par le palladium colloïdal.

Cet hydrogène vient de l'action du métal réduit (Ni ou Co) sur l'eau,



et ceci s'explique très bien car, en fin de réaction, on a du nickel ou du cobalt réduit et très actif dans le fond du ballon. L'origine de ces métaux réduits sera expliquée lors de l'étude du mécanisme de la réaction.

J'ai eu du reste confirmation de ce fait en caractérisant l'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})^2$, vert pomme, qui se transforme en sesquioxyde de nickel hydraté brun noir, $\text{Ni}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$, par action du brome. L'hydroxyde cobalteux $\text{Co}(\text{OH})^2$, rose rougeâtre a été de même identifié : coloration bleue obtenue avec la potasse et la glycérine ou la potasse et le sucre. Cet hydroxyde cobalteux passe à l'état de sesquioxyde de cobalt hydraté $\text{Co}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$, par action d'un hypochlorite.

Cet hydrogène naissant, donc très actif, me permettra d'expliquer, plus loin, la formation d'une partie des produits organiques trouvés.

Après l'hydrolyse, il s'est séparé deux couches :

a) Une couche aqueuse, colorée en vert dans le cas du nickel et en rose dans le cas du cobalt ;

b) Une couche éthéro-benzénique qui, dans les deux cas, était colorée en brun rouge.

La couche aqueuse a été décantée, on l'a épuisée 2 à 3 fois à l'éther qui a été ajouté à la couche éthérée. La solution éthéro-benzénique a été neutralisée par une solution de bicarbonate de soude pour enlever toute acidité qui ultérieurement pourrait altérer les produits.

Après quelques heures, il a précipité de cette solution éthéro-benzénique fortement colorée un produit amorphe, de couleur variable, qui renferme du nickel ou du cobalt, du brome et des groupements C^6H^5 . Ces groupes C^6H^5 ont été caractérisés en oxydant la poudre. Comme produit d'oxydation, j'ai trouvé de l'acide benzoïque qui a été caractérisé par son point de fusion ($F = 120^\circ$), par sa solubilité dans l'eau à chaud et par la réaction suivante :

Une solution neutre de perchlorure de fer versée dans une solution neutre d'un benzoate produit un précipité couleur chair de benzoate ferrique basique, soluble dans l'acide chlorydrique avec séparation d'un précipité blanc cristallin d'acide benzoïque.

Ces produits amorphes, de composition variable, sont vraisemblablement des corps très condensés, ayant une structure analogue aux composés de Hein, dans le cas du chrome (1).

Après élimination de cette poudre par filtration, il restait une solution éthéro-benzénique rouge brun

1. *Ber.*, 1916, t. 48, p. 195.

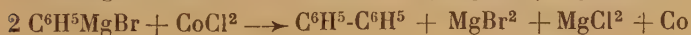
qui a été mise à sécher sur sulfate de magnésie anhydre.

C. — Etude de la couche aqueuse.

Cette couche aqueuse ne présente d'intérêt que pour établir des bilans complets. Elle renferme les sels de nickel ou de cobalt, de magnésie, du brome et du chlore. Tous les produits organiques et les métaux-carbonyles sont passés dans la couche éthérée.

Le nickel (ou le cobalt) a été dosé par électrolyse, le magnésium pesé à l'état de pyrophosphate de magnésie, après séparation du nickel et du cobalt.

Comme l'on verra à la fin de ce chapitre, dans un bilan, j'ai constaté que le magnésium se retrouve en entier dans les eaux, sous forme de bromure et de chlorure de magnésium, tout comme si l'on avait eu les réactions :



Le nickel, ou le cobalt, se retrouve dans les eaux, dans la solution éthérée (sous forme de métal-carbonyle) et dans la poudre amorphe.

D. — Etude de la couche éthérée.

(Cas du chlorure de nickel).

Après une nuit de repos sur sulfate de magnésie, la couche éthéro-benzénique a été filtrée et l'éther chassé au bain marie.

L'on voit, dans le col du ballon et dans le haut du réfrigérant, un miroir de nickel qui vient de la décomposition du nickel-carbonyle qui est entraîné avec l'éther.

L'éther qui distille est incolore mais ne tarde pas à se troubler par suite de la décomposition du nickel-carbonyle qui s'est formé dans la réaction et l'on voit bientôt apparaître un précipité vert gélatineux qui est du carbonate basique du nickel (1).

Dans le cas du cobalt, on ne discerne pas de miroir de cobalt, mais l'éther se trouble bientôt et il ne tarde pas à se déposer un produit gélatineux qui vient de la décomposition du cobalt-carbonyle.

Quand tout l'éther a distillé, le ballon, encore chaud, a été mis sous le vide, pour enlever une partie de la benzine. Après refroidissement complet du liquide, il restait une huile brun rouge qui a été versée dans un cristalliseur.

Après 24 heures de repos, il s'est déposé des cristaux qui ont été essorés sur Büchner et lavés avec peu d'alcool. Ces cristaux blancs avaient un

1. E. Hatschek et P. C. L. Thorue, *Proc. Chem. Soc.*, série A, t. 103, p. 276-84.

point de fusion de 160° au bloc Maquenne (point de fusion instantané). Après plusieurs recristallisations dans l'alcool, ils fondaient à :

162° au bloc Maquenne,

162° au bain d'acide sulfurique.

Ces cristaux représentaient environ 6 grammes. C'est la fraction α .

Après concentration des eaux-mères, il a cristallisé une fraction β qui, après essorage, fournit des cristaux fondant à 134° au bain d'acide sulfurique et 134° au bloc Maquenne. Ces cristaux pesaient 1 gr. environ.

Enfin les eaux-mères ont laissé encore déposer, 1,5 à 2 grammes de cristaux. Cette fraction γ fondait à 92° après essorage et 2 recristallisations dans l'alcool.

Il restait une huile visqueuse, brune, qui n'a laissé déposer aucun cristaux.

CARACTÉRISATION DES TROIS FRACTIONS DE CRISTAUX.

Je me suis astreint à préparer le plus grand nombre possible de composés et à multiplier les recherches pour être sûr d'une bonne identification. Je donne ici toutes ces vérifications, priant le lecteur de vouloir bien s'y reporter par la suite.

Fraction α . — Cristaux durs et brillants, blancs, fondant à 162° et très solubles dans l'alcool et la benzine.

Je n'ai pu obtenir ni phénylhydrazone, ni semicarbazone cristallisées. Ce corps possédait au moins une fonction O H, car il a donné un dégagement d'éthane en le traitant par une solution étherée d'iode de zinc éthyle.

Je supposais que cet alcool était du triphényl-carbinol. J'ai vérifié cette hypothèse en le réduisant à l'état de triphénylméthane. En réduisant par le zinc et l'acide acétique (1), j'ai obtenu un corps qui fond à 92° : c'est bien le point de fusion du triphénylméthane.

J'ai du reste caractérisé ce triphénylméthane d'une façon plus élégante, en faisant la réaction de la fuchsine d'après la méthode de E. et O. Fischer (2): 1 deg. de matière a été dissout dans l'acide nitrique fumant ; par action de l'eau, j'ai précipité le trinitro triphénylméthane. Ce corps a été oxydé par l'acide chromique, après dissolution dans l'acide acétique, à une température ne dépassant pas 50°. En reprenant par l'eau, j'ai précipité le carbinol trinitré. Ce corps a été redissout dans l'acide acétique et réduit par la poudre de zinc : j'ai obtenu de la fuchsine rouge violacée. Ce colorant fixe l'acide sulfureux en conduisant à l'acide fuchsine-sulfureux incolore. Cette solution se recoloré en rouge sous l'influence des aldéhydes.

Cette réaction étant caractéristique du triphényl-

1. Acree, B., 37, 616, 1904.

2. E. et O. Fischer, A., 194, p. 274.

méthane, le corps initial était bien du triphénylcarbinol.

Fraction β . — Cristaux blancs fondant à 134° et se présentant sous forme de petites aiguilles fibreuses.

J'ai caractérisé la fonction cétone et la recherche des fonctions OH, par l'iodure de zinc éthyle a été positive. Ce corps était donc une cétone alcool vraisemblablement. La benzoïne $C^6H^5-CO-CO-C^6H^5$ fond à 134°.

J'ai obtenu une semicarbazone qui fond bien à 206° (1).

Par oxydation, j'ai obtenu du benzaldéhyde et de l'acide benzoïque : reconnu à l'odeur.

L'acétate de benzoïne fond à 83°. J'ai préparé ce corps en faisant bouillir au reflux, pendant une heure, 0,3 gr. de la substance à étudier avec de l'anhydride acétique en présence d'acétate de soude fondu. Le produit de la réaction a été versé dans l'éther et traité par l'eau. Après évaporation de l'éther il restait des cristaux qui, recristallisés dans l'acide acétique, fondaient à 83°.

En outre, la liqueur de Fehling a été réduite par cette substance, qui s'oxyde en benzile correspondant.

En chauffant à l'ébullition la benzoïne avec une solution alcoolique de potasse, j'ai obtenu une coloration violette et on a du benzilate de potassium :



Toutes ces réactions m'indiquaient nettement que la substance considérée était bien de la benzoïne.

Fraction γ. — Ces aiguilles blanches, nacréées, fondaient à 92°. C'est du triphénylméthane, que j'ai identifié comme le triphénylcarbinol, par la réaction de fuchsine.

Ainsi, par cristallisation fractionnée, j'ai isolé du triphénylcarbinol, du triphénylméthane et de la benzoïne.

ETUDE DE L'HUILE RÉSIDUELLE

Après ces cristallisations fractionnées, il est resté une huile brun rouge, visqueuse, qui n'a laissé abandonner aucuns cristaux.

J'ai soumis cette masse à la distillation fractionnée sous 15 mm. Je n'ai usé des distillations que lorsque je ne pouvais rien obtenir par cristallisation : c'est en effet une méthode brutale qui risque de détruire des composés en en faisant apparaître de nouveaux.

J'ai utilisé un appareil avec rentrée d'azote pour opérer à l'abri de l'air, et muni d'un dispositif permettant de fractionner sans couper le vide.

J'ai recueilli ainsi les fractions suivantes :

Fraction I :	100-125°.	Liquide jaune trouble.....	2,7 gr.
— II :	130-160°.	Huile jaune avec cristaux blancs.	7,2 gr.
— III :	160-190°.	Huile jaune.....	4 gr.
— IV :	190-230°.	Huile rouge avec cristaux.....	5 gr.

Fraction I. — Cette fraction est constituée par un liquide qui n'a pas cristallisé ; elle sentait fortement le phénol. Une prise d'essai additionnée de 4 à 5 gouttes d'acide sulfurique concentré, puis de 0,01 gr. d'azotite de potasse a donné une coloration bleue qui a viré au rouge en versant dans l'eau et est repassée au bleu en ajoutant un excès d'alcali. La réaction de Liebermann a donc été trouvée positive.

Fraction II. — Cette fraction s'est prise en masse au moment même de la distillation et a bouché une partie de l'appareil. Ces cristaux sentaient fortement le diphenyle, fondaient à 70° après 3 recristallisations dans l'alcool : c'était de belles paillettes blanches qui par oxydation (acide chromique en milieu acétique) ont donné de l'acide benzoïque.

Fraction III. — Cette huile jaune pâle, à la longue, a laissé déposer de gros cristaux, peu nombreux, qui ont été caractérisés comme étant du triphénylcarbinol.

Fraction IV. — La fraction IV était une huile jaune rouge qui a laissé déposer des cristaux qui ont été recristallisés dans l'alcool. De ces cristaux, j'ai isolé du triphénylméthane et de la benzoïne.

Par distillation fractionnée, j'ai donc isolé les mêmes produits que par cristallisation fractionnée, mais en plus, j'ai trouvé du phénol et du diphenyle.

En résumé, l'étude de la couche étherée m'a permis d'obtenir, dans le cas du chlorure de nickel :

Phénol.....	1 à 2 % des C^6H^5	
Diphényle	10 à 12 %	—
Triphénylcarbinol	35 à 40 %	—
Triphénylméthane.....	10 à 12 %	—
Benzoïne.....	5 à 6 %	—

Les quantités de ces corps sont un peu variables d'une opération à l'autre. Malgré tout, en calculant le pourcentage des groupes phénylés, on a une idée des quantités réciproques de ces corps. C'est ce qu'indique le tableau ci-dessous.

BILANS.

Voici un essai de bilan qui donne un aperçu de la répartition des différents constituants :

Mis en œuvre :

C^6H^5 MgBr : 200 cc. = 70 gr. C^6H^5 : 29,7 gr.

NiCl² : 13 gr.

CO fixé : 8.920 cc. (0°—760 m/m) ou 11,1 gr.

	Ni %	C^6H^5 %	CO %	Mg %
Eaux	55,5	»	»	99
Phénol.....	»	2	»	»
Diphényle..... 3,4 gr.	»	11,5	»	»
Triphénylcarbinol..... 8,2 gr.	»	40,4	4,7	»
Triphénylméthane..... 3,3 gr.	»	10,8	»	»
Benzoïne..... 2 gr.	»	5	7,9	»
Nickel-carbonyle retrouvé.....	29,7	»	66,5	»
Nickel-carbonyle décomposé.....	5,6	»	12,5	»
Totaux.....	90,8%	69,7%	91,6	99 %

Le nickel-carbonyle retrouvé a été dosé dans l'éther que j'ai distillé au bain-marie (par titration

du nickel) et le nickel-carbonyle décomposé a été apprécié lors de cette distillation en recueillant l'oxyde de carbone qui se dégagait. A cet effet, sur le récipient recevant l'éther, était branché un gazomètre. Entre le gazomètre et la fiole était intercalé un petit tube plongeant dans un mélange acétone neige carbonique : ce piège était destiné à condenser toute vapeur d'éther qui serait venue gêner les lectures faites au gazomètre.

D'après ce bilan, l'on voit que le magnésium se retrouve entièrement dans les eaux. Les bilans du nickel, du groupement C^6H^5 sont incomplets, ainsi que celui de l'oxyde de carbone. Ces déficits s'expliquent aisément par la présence des poudres amorphes qui se déposent de l'éther et des résines qui restent après chaque distillation ou cristallisation.

CAS DU CHLORURE DE COBALT

Dans le cas de chlorure de cobalt, j'ai trouvé des résultats analogues, en opérant de la même façon. J'ai isolé les mêmes produits ; mais à la place de la benzoïne, j'ai trouvé du benzile.

Quand on a isolé le triphénylcarbinol, dans le cas du cobalt, il reste une huile qui laisse bientôt déposer des cristaux de deux sortes :

- a) des aiguilles blanches,
- b) des prismes jaunes.

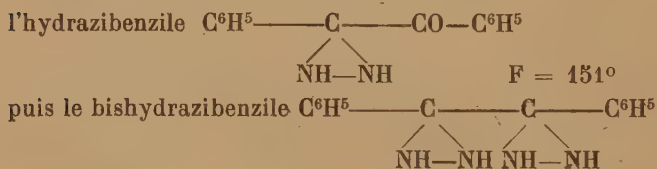
Les aiguilles blanches sont du triphénylméthane qui a été caractérisé comme d'habitude.

Mais les prismes jaunes (de 1 à 2 cm. de long) constituaient une espèce non encore reconnue. Après purification, par recristallisation dans l'alcool, ce corps fondait à 90° au bloc Maquenne et à 90° au bain sulfurique.

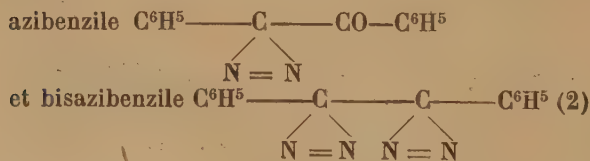
J'ai obtenu 2,5 gr. de ces beaux prismes.

La fonction cétone a été de suite reconnue : 0,5 gr. de ce corps a été dissous dans l'alcool, puis, goutte à goutte, l'on a ajouté de la phénylhydrazine. J'ai obtenu un composé en forme de lamelles nacrées, fondant à 121°. Or la benzildihydrazone fond à 122° (1).

Soupçonnant du benzile, j'ai fait plusieurs réactions caractéristiques. Avec l'hydrate d'hydrazine, j'ai bien obtenu :



qui s'oxydent respectivement en



L'azibenzile obtenu a été soumis à l'action de la

1. B., 26, 792, R. 52.

2. B., 29, 775.

chaleur et j'ai bien obtenu le dédoublement en azote et diphénylcétène (1).

Enfin, le corps inconnu se dissout avec une coloration d'un violet intense dans la potasse alcoolique ; la coloration disparaît si l'on chauffe : il se forme de l'acide benzilique. Pour que cette réaction réussisse, il faut prendre 4 p. de benzile dans un excès d'alcool absolu, ajouter 1 p. de potasse caustique et chauffer (2).

Toutes ces caractérisations parlent bien en faveur du benzile. J'ai multiplié les preuves pour la caractérisation des produits obtenus pour être bien sûr de ne pas faire erreur et ainsi pouvoir bâtir une théorie du mécanisme de la réaction sur une base solide.

E. — Les métaux-carbonyles.

Je cite simplement ces corps pour mémoire ; ils sont connus et ont été étudiés.

C'est A. Job et R. Reich (3) qui ont indiqué cette préparation du nickel-carbonyle.

Pour des métaux-carbonyles liquides ou peu stables, c'est un inconvénient que de les préparer au sein de l'éther qui les décompose.

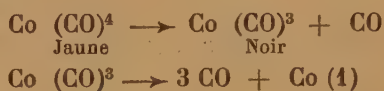
Effectivement le nickel-carbonyle $\text{Ni}(\text{CO})_4$ se décompose en carbonate basique de nickel.

1. B., 42, 2346.

2. Liebermann et Homeyer, *D. Chem. G.*, 12 1975.

3. *C. R.*, t. 177, p. 1439, 1923.

Je n'ai pu isoler le cobalt-carbonyle, ou plutôt les 2 métaux-carbonyles du cobalt car ils se décomposent très rapidement en solution étherée, suivant les deux réactions :



Pendant toutes les opérations de distillation de l'éther, j'ai constaté ce dégagement d'oxyde de carbone et vu le passage du métal-carbonyle jaune au métal-carbonyle noir. Après cette décomposition, il reste du cobalt (attirable par l'aimant), de l'hydroxyde cobalteux (action de l'humidité) et du sesquioxyde de cobalt (oxydation).

F. — Mécanisme de la réaction.

Dans cette interprétation, je n'ai nullement la prétention de donner une explication définitive et complète de la réaction. Malgré tout, comme on le verra par la suite, ces vues de l'esprit s'étendent à tous les chlorures, sans faire d'autre hypothèse que celle d'un complexe intermédiaire. Je dis hypothèse, car je n'ai jamais pu isoler cet intermédiaire quoique de nombreux faits me l'ont fait entrevoir.

Les produits obtenus, en partant du système $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$, CO , NiCl^2 ou CoCl^2 , sont en définitive les suivants :

1. Ludwig Mond, H. Hirtz, M. D. Cowap, *C.*, 1908, (2), p. 1491.

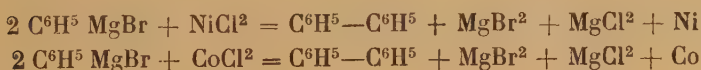
	Ni Cl ²	Co Cl ²
Métaux-carbonyles	Ni (CO) ⁴	Co (CO) ⁴ et Co (CO) ³
Produits organiques	Benzoïne	Phénol
		Diphényle
		Triphénylcarbinol
		Triphénylméthane
		Benzile

1^o Existence d'un complexe intermédiaire.

L'action du chlorure de nickel et du chlorure de cobalt sur les dérivés magnésiens a été étudiée par Kondyref et Fomine (1) qui ont constaté seulement une réaction extrêmement vive qui produit la décomposition quantitative du dérivé magnésien avec formation de carbures saturés.

EXPÉRIENCE I.

Effectivement en faisant réagir 2 molécules de bromure de phénylmagnésium et 1 molécule de chlorure de nickel ou de cobalt, en agitant dans l'azote pendant 4 heures, à 0°, on constate en fin de réaction que tout le composé magnésien a disparu (dosage à l'iode) et que le phénomène a lieu suivant :



1. *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1914, t. 46, p. 620 ; 1915, t. 47, p. 191.

On obtient du nickel ou du cobalt réduit et du diphényle comme produit organique.

J'ai opéré avec :

$$100 \text{ cc. C}^6\text{H}^5 \text{ MgBr} = \frac{2}{10} \text{ mol.} = 35 \text{ gr.}$$

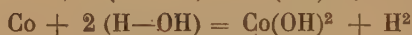
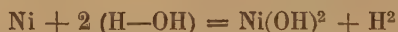
$$13 \text{ gr. NiCl}_2 = \frac{1}{10} \text{ mol.}$$

et j'ai pesé le diphényle formé après extraction à l'éther :

trouvé : 15,1 gr. de diphényle ;

introduit sous forme de C^6H^5 : 15,4 gr.

Si on fait, dans une telle opération, réagir l'eau après les 4 heures d'agitation, on constate un dégagement d'hydrogène qui correspond bien aux équations :



J'ai vérifié cela par l'opération suivante : on fait tomber 100 cc. de bromure de phénylmagnésium dans une solution éthéro-benzénique de 13 gr. de chlorure de nickel ; on agite 4 heures à 0° dans l'azote pour réduire le chlorure à l'état de métal ; puis, dans le ballon même, on fait tomber, goutte à goutte, par l'ampoule de l'eau. On recueille le gaz qui se dégage, intégralement absorbé par le palladium colloïdal :

recueilli : 2.150 cc. H^2 (0° — 760 mm.)

calculé : 2.214 cc. pour les 5,8 gr.

de nickel qui viennent des 13 gr. de chlorure de nickel introduits.

On voit donc par ces expériences que le chlorure est bien réduit à l'état de métal.

EXPÉRIENCE II

Cette réduction est bien plus nette si l'on fait réagir 2 molécules de bromure d'éthyl magnésium et 1 molécule de chlorure de nickel ou de cobalt.

J'ai opéré comme précédemment en partant de :

$$90 \text{ cc. } C^2H^5 \text{ Mg Br} = \frac{2}{10} \text{ mol.} = 26,6 \text{ gr.}$$

$$13 \text{ gr. } NiCl^2 = \frac{1}{10} \text{ mol.}$$

et en agitant 4 heures dans l'azote à la température ambiante.

Il s'est dégagé un mélange d'éthane et d'éthylène (50 % sont absorbés par l'eau de brome) suivant la réaction :



gaz dégagé : 4.400 cc. de gaz à 0° — 760 mm.

calculé : 4.473 cc.

A ce moment, dans le ballon à réaction, il reste du bromure de magnésium, du chlorure de magnésium, du nickel ou du cobalt. En ajoutant goutte à goutte de l'eau, on constate le même dégagement d'hydrogène que plus haut :

Recueilli..... 2.200 cc. (0°—760 m/m.)

Calculé 2.214 cc.

En résumé, il y a réduction complète du chlorure en métal, en l'absence d'oxyde de carbone.

Si l'on fait intervenir ce gaz, il ne se fixe pas sur le cobalt réduit dans ces conditions. Le nickel réduit le fixe pour former du nickel-carbonyle mais sans formation de corps organiques à groupements CO : on n'obtient que du diphényle. Ce n'est pas non plus le diphényle qui est susceptible de fixer l'oxyde de carbone : c'est un corps trop stable.

Toutes ces réactions avec l'oxyde de carbone ne sont donc pas celles du métal libre. Il doit alors se former un composé phénylé du nickel et du cobalt, assez stable dans le milieu, et la fixation de l'oxyde de carbone se fait par son intermédiaire.

D'autre part, l'oxyde de carbone ne réagit pas sur le bromure de phénylmagnésium. On peut agiter, dans une atmosphère d'oxyde de carbone, une solution étherée de ce composé magnésien et l'on ne constate d'autre phénomène que la simple dissolution du gaz dans le milieu. En ajoutant au système des doses déterminées et croissantes de chlorure de nickel ou de chlorure de cobalt, on n'observe pas une proportionnalité entre l'oxyde de carbone absorbé et le chlorure introduit ; la quantité d'oxyde de carbone qui entre en relation dépend de la quantité de dérivé magnésien ajouté.

L'oxyde de carbone est activé par le métal réduit et il se fixe sur le composé magnésien.

Ce sont ces considérations qui font admettre dans le système un composé phénylé du nickel ou

du cobalt, que je n'ai pu isoler, mais dont j'ai pu mesurer la durée de vie (voir au chapitre : absorption avec le trichlorure de vanadium). L'oxyde de carbone vient alors se fixer sur ce composé intermédiaire qui est plus ou moins stable suivant la température. J'ai constaté qu'à partir de 10° on n'obtient plus que du diphényle. Il y a simplement réduction du chlorure, sans fixation d'oxyde de carbone. Il faut, pour que l'oxyde de carbone soit absorbé que le complexe n'ait pas évolué.

2° Mécanisme de la réaction.

Ayant admis ce composé intermédiaire, on explique très facilement la formation des corps organiques trouvés par sa résolution en différents produits.

Métaux-carbonyles. — Ils s'expliquent par fixation de l'oxyde de carbone sur le métal du complexe. A l'hydrolyse, il y a scission du composé intermédiaire qui met en liberté les métaux-carbonyles.

Dans le cas du nickel, le métal-carbonyle existe avant hydrolyse, car il y a toujours une partie du métal qui ne se trouve pas englobée dans le complexe. Dans le cas du cobalt, les métaux-carbonyles n'existent pas à l'état libre avant l'hydrolyse ; en effet, à ce moment, on peut chauffer le ballon, rien ne passe avec l'éther qui, condensé, ne se trouble pas.

Phénol. — J'ai trouvé ce corps seulement à l'état

de traces ; il ne se forme pas dans la réaction. Dans le corps initial C^6H^5MgBr , il y a toujours 5 à 6 % de dérivé magnésien oxydé C^6H^5OMgBr qui, lors de l'hydrolyse, donne du phénol :



Diphényle. — Ce corps vient de deux sources :

a) C'est un produit constant dans la préparation du bromure de phénylmagnésium ; il provient de la réaction secondaire suivante, qui peut en donner jusqu'à 10 % :

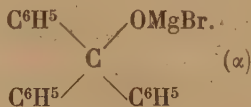


b) Il peut en outre se former au cours de la réaction ; il provient de la décomposition des dérivés organométalliques phénylés.

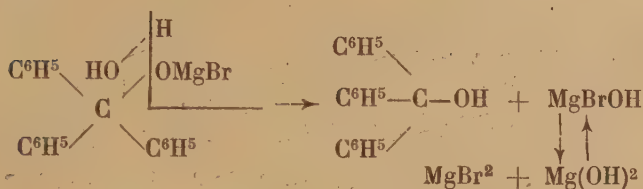
Triphénylcarbinol. — C'est le produit principal de ces réactions, 40 % des groupes phénylés introduits se retrouvent dans ce corps.

Le complexe se résoud en partie avant l'hydrolyse, en donnant de la benzophénone. J'ai vérifié ce fait par la suite, avec les opérations utilisant le perchlorure de fer (voir à ce chapitre).

Généralement cette benzophénone ne se retrouve pas, car elle réagit de suite avec du bromure de phénylmagnésium (1) pour donner le complexe :



qui, lors de l'hydrolyse, se résoud en triphénylcarbinol :



La réaction α se faisant très facilement, on ne retrouve pas de benzophénone. Pour l'isoler, il faut faire réagir un dérivé zincique possédant le radical C^6H^5 , $\text{C}^6\text{H}^5\text{ZnBr}$ par exemple ; le composé zincique ne réagissant pas sur la fonction cétone, on a des chances de trouver de la benzophénone. Cette expérience marche bien dans le cas du perchlorure de fer. Avec le chlorure de nickel j'ai échoué, car le corps et le dérivé zincique sont des solides et la réaction s'est montrée très paresseuse.

Tryphénylméthane. — La formation de ce corps s'explique très facilement : il vient de l'hydrogénation du triphénylcarbinol. Lors de l'hydrolyse, l'hydrogène naissant qui se dégage vient hydrogéner la fonction alcool tertiaire du triphénylcarbinol pour donner du triphénylméthane.

J'ai vérifié cela par l'expérience suivante :

Dans le ballon à agitation interne, j'ai introduit :

50 cc. d'éther anhydre,

50 cc. de benzine anhydre,

13 gr. NiCl^2 .

Puis j'ai versé, goutte à goutte, par l'ampoule

100 cc. de bromure de phénylmagnésium (2/10 mol.), en agitant dans une atmosphère d'azote. J'ai ainsi opéré pendant 4 heures, afin d'obtenir du nickel réduit. A ce moment, il n'y a plus de dérivé magnésien dans le ballon. On verse alors, par l'ampoule, 5 gr. de triphénylcarbinol (obtenu par action du bromure de phénylmagnésium sur la benzophénone) (1) en solution étherée. On hydrolyse ensuite, décante la couche étherée, chasse l'éther au bain-marie.

Il reste une huile jaune clair d'où se séparent des cristaux qui sont caractérisés comme étant du triphénylméthane.

Benzile. — Ce benzile a été isolé seulement dans le cas du cobalt. Je n'ai jamais opéré avec un grand excès de composé magnésien, c'est ce qui explique que les deux fonctions cétone se trouvent intactes.

Lors de la résolution du complexe, il se trouve en présence des molécules d'oxyde de carbone activées et des radicaux C^6H^5 qui vont s'unir pour donner le benzile. Il est du reste vraisemblable, comme je le montrerai dans le cas du perchlorure de fer, que ce sont 2 restes $C^6H^5 - CO$ — qui se soudent ensemble. Ce qui me fait supposer cela c'est que souvent, lors des hydrolyses, j'ai senti l'odeur de benzaldéhyde et j'ai même réussi à isoler cette aldéhyde dans le cas du fer.

Benzoïne. — Corps isolé dans le cas du nickel. La

1. B., 37, 663, 990.

présence de ce corps s'explique par une hydrogénation du benzile, l'hydrogène venant de l'action de l'eau sur le nickel.

Si dans le cas du cobalt, j'ai trouvé du benzile et non de la benzoïne, c'est que l'hydrogène, dans le cas du nickel est plus actif que dans le cas du cobalt. Le nickel réduit dans ces conditions particulières se montre très actif et par action de l'eau fournit de l'hydrogène susceptible de faire passer le benzile à l'état de benzoïne.

J'ai démontré ce fait en opérant avec le benzile comme j'avais opéré pour le triphénylcarbinol. Avec le cobalt réduit j'ai bien vérifié que le benzile n'est pas hydrogéné, lors de l'hydrolyse.

Le benzile qui m'a servi a été préparé en chauffant la benzoïne avec l'acide nitrique concentré. La benzoïne elle-même a été obtenue en portant à l'ébullition 50 gr. d'aldéhyde benzoïque pure (régénérée de la bisulfitique) avec une solution de 5 gr. de cyanure de potassium dans 100 gr. d'eau et 100 gr. d'alcool (1).

Au début de ces expériences, j'avais utilisé un chlorure de cobalt contenant du nickel ; dans les produits organiques trouvés, j'avais isolé du benzile et de la benzoïne ; au contraire, avec du chlorure de cobalt rigoureusement pur, la benzoïne disparaît totalement des produits isolés : c'est bien une preuve de l'intervention du nickel pour fournir la benzoïne.

En résumé, dans ces réactions avec le chlorure de nickel et le chlorure de cobalt, j'ai réussi à isoler du triphénylcarbinol, du triphénylméthane, de la benzoïne et du benzile. L'on peut dire qu'avec ces deux chlorures les réactions sont analogues, le complexe devant vraisemblablement avoir le même schéma.

Nous verrons par la suite que l'interprétation donnée ici cadre parfaitement avec les résultats obtenus avec d'autres chlorures, et cependant les produits isolés peuvent varier d'un chlorure à l'autre.

TROISIÈME PARTIE

ACTION DE L'OXYDE DE CARBONE SUR LE BROMURE DE PHÉNYLMAGNÉSIUM EN PRÉSENCE DE PERCHLORURE DE FER

Dans le cas du perchlorure de fer, nous allons voir que la réaction ne se présente pas de la même façon que dans le cas du chlorure de nickel ou du chlorure de cobalt. La vitesse d'absorption de l'oxyde de carbone n'est pas la même et, parmi les produits organiques, on ne trouve plus de corps à formule symétrique comme le benzile.

Malgré tout, dans leur ensemble, les phénomènes restent les mêmes : l'oxyde de carbone se fixe, donnant naissance à des métaux-carbonyles (il y en a plusieurs dans le cas du fer) et à des produits organiques.

A. — Etude de la réaction.

J'ai toujours utilisé le même appareil. Dans le ballon, on place :

50 cc. de benzine anhydre,

50 cc. d'éther anhydre,

160 cc. de solution de perchlorure de fer dans l'éther anhydre, ce qui fait sensiblement $1/10$ de molécule (La solution employée est telle que 10 cc. = 1 gr. FeCl_3).

Le ballon est purgé par de l'oxyde de carbone puis est mis en relation avec un gazomètre rempli de ce gaz, par l'intermédiaire des tubes desséchants. Le ballon est plongé dans la glace et l'agitateur mis en marche.

Quand l'équilibre de température est atteint, on introduit, goutte à goutte, 200 cc. de bromure de phénylmagnésium ($4/10$ de molécule). Cette introduction dure 2 heures.

L'on observe alors un tout autre phénomène que dans le cas du chlorure de nickel et du chlorure de cobalt : on voit apparaître dans le ballon un précipité brun très clair, cependant que l'oxyde de carbone n'est pas fixé immédiatement. Quand $1/10$ de mol. de bromure de phénylmagnésium est introduit (environ 50 cc.), l'on voit le contenu du ballon foncer, puis noircir, cependant que l'on assiste à une vive absorption d'oxyde de carbone.

Après une heure d'agitation, il est ainsi fixé un peu plus de 4 litres d'oxyde de carbone et, après 6 heures, il n'est plus absorbé de ce gaz.

Il a été absorbé 9.500 cc. d'oxyde de carbone à 19° et sous 760 m/m ou 8.881 cc. à 0° et sous 760 m/m.

La courbe obtenue est représentée par la figure 6.

Il est donc entré en réaction environ $4/10$ de molé-

cule d'oxyde de carbone pour 4/10 de molécule de bromure de phénylmagnésium.

Ici encore, même phénomène que pour le nickel ou le cobalt. L'oxyde de carbone et le dérivé magnésien entrent en réaction, molécule à molécule.

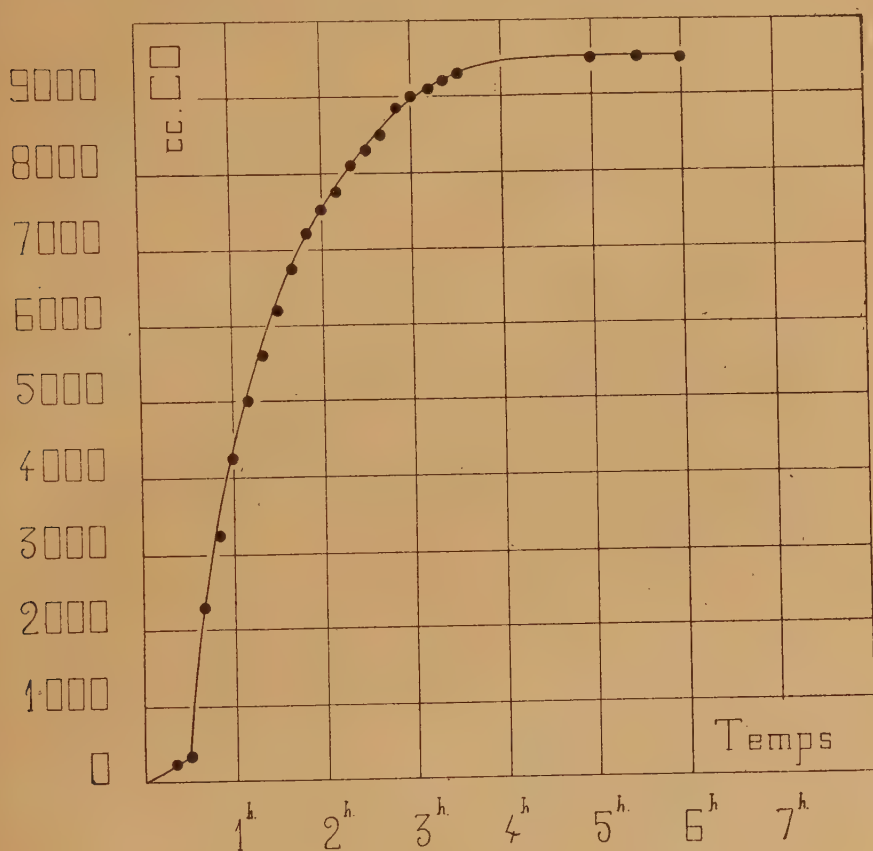


Fig. 6.

Mais l'absorption diffère en ce que la vitesse de fixation de l'oxyde de carbone n'est pas la même.

En effet, on voit très nettement sur la courbe un

point d'inflexion quand on a introduit 1/10 de molécule de composé magnésien.

Je me suis de suite demandé à quoi était dû ce retard.

I. — Système $C^6H^5MgBr + FeCl^3$.

J'ai d'abord vérifié que le point d'inflexion correspondait à une quantité de dérivé magnésien introduit équivalente à celle du perchlorure de fer mis en œuvre.

Pour cela, dans une série d'expériences, où l'ampoule était remplacée par une burette graduée en centimètres cubes, j'ai mis en œuvre des quantités croissantes de perchlorure de fer et j'ai constaté, comme l'indique le tableau, que le point d'inflexion avait bien lieu pour des quantités de composé magnésien équivalentes :

$Fe\ Cl^3$	$C^6H^5\ MgBr$
10 cc. : 1 gr.	50 cc. : $\frac{1}{10}$ mol.
4 gr. : 40 cc. : $\frac{1}{40}$ mol.	13 cc. : $\frac{1}{40}$ mol.
8 gr. : 80 cc. : $\frac{2}{40}$ —	25 cc. : $\frac{2}{40}$ —
12 gr. : 120 cc. : $\frac{3}{40}$ —	37 cc. : $\frac{3}{40}$ —
16 gr. : 160 cc. : $\frac{4}{40}$ —	50 cc. : $\frac{4}{40}$ —
20 gr. : 200 cc. : $\frac{5}{40}$ —	63 cc. : $\frac{5}{40}$ —

Par conséquent, au début de la réaction, il y a une action entre :

1 mol. C^6H^5MgBr et 1 mol. $FeCl^3$.

Pour vérifier cette hypothèse, j'ai fait réagir 1 molécule de bromure de phénylmagnésium sur 1 molécule de perchlorure de fer dans une atmosphère d'azote.

Le ballon a été chargé avec :

50 cc. de benzine anhydre,

50 cc. d'éther anhydre,

1/10 mol. $FeCl^3$ ou 16 gr., soit 160 cc. de solution étherée et j'ai agité ce mélange à 0°, dans une atmosphère d'azote, en faisant tomber goutte à goutte 1/10 de molécule de bromure de phénylmagnésium, ou 50 cc., en 1/2 heure.

On voit se former le même précipité brun pâle qui a été remarqué lors de l'expérience primitive. Après quatre heures d'agitation l'action est terminée. J'ai alors examiné le précipité formé.

J'ai tout de suite pensé que ce devait être un chlorure de fer inférieur, $FeCl^2$, qui vient de la réduction du perchlorure de fer. J'ai examiné le produit formé dans le sens de la réaction :



J'ai hydrolysé (constaté aucun échauffement, ni précipité de magnésie, donc tout le dérivé magnésien a disparu) par l'eau acidulée par l'acide sulfurique à 4 %, décanté la couche étherée, chassé l'éther et la benzine au bain-marie. Il me restait une

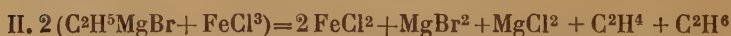
masse blanche qui fondait à 69°. J'ai repris par de l'alcool et précipité par l'eau une poudre blanche qui fond à 70° : c'est bien du diphényle. Ce corps a été caractérisé à l'état d'acide benzoïque en l'oxydant par l'acide chromique en milieu acétique.

Pesé 7,3 gr.

Calculé..... 7,7 gr. en partant de la réaction I.

Donc, tous les groupes C^6H^5 mis en œuvre sous forme de bromure de phénylmagnésium se retrouvent à l'état de diphényle.

D'autre part, si on fait réagir 1 molécule de bromure d'éthyl magnésium sur une molécule de perchlorure de fer, on obtient l'équation :



J'ai vérifié cela en introduisant dans le ballon :

50 cc. de benzine anhydre,

50 cc. d'éther anhydre,

1/10 mol. $FeCl^3$ ou 160 cc. de solution étherée et en agitant le mélange.

Par l'ampoule, on verse goutte à goutte 1/10 de molécule de bromure d'éthylmagnésium. On recueille le gaz qui se dégage.

Ce gaz est constitué par un mélange à volumes égaux d'éthane et d'éthylène ; 50 % environ sont absorbés par l'eau de brome.

Dégagé..... 2.200 cc. 0° 760 m/m

Calculé..... 2.240 cc. 0° 760 m/m

Il restait donc à caractériser le sel ferreux.

a) *Etude qualitative.* — J'ai prélevé de ce précipité et je l'ai dissout dans l'eau.

A l'air, avec l'ammoniaque, il se forme un trouble qui est verdâtre, puis presque noir et enfin brun ; on a, à ce moment, de l'hydroxyde ferrique brun.

Si j'opère à l'abri de l'air, en siphonnant, j'obtiens un précipité d'hydroxyde ferreux blanc par action de la soude, qui s'oxyde en hydroxyde ferrique, au contact de l'air.

Le ferricyanure de potassium me donne un précipité bleu foncé insoluble dont les acides et le ferrocyanure de potassium donne un précipité blanc, en opérant à l'abri de l'air.

Ces caractères m'indiquent donc la présence d'un sel ferreux.

b) *Etude quantitative.* — M. Champetier (1) a démontré l'existence de cette réaction 1 en opérant de la façon suivante :

Dans le ballon, à 2°, on place un excès de perchlorure de fer. Cet excès est destiné à ramener le fer à l'état de chlorure ferreux, s'il se forme du fer métallique dans la réaction. Par l'ampoule on ajoute moins de 1 molécule de bromure de phénylmagnésium pour 1 molécule de perchlorure de fer, et on titre l'excès de chlorure ferrique. Le nombre trouvé et le nombre calculé pour le système $C^6H^5MgBr + FeCl^3$ ne diffèrent que de 1 %.

Cette mesure d'une part et la pesée du diphé-

nyle d'autre part, indiquent bien l'exactitude de la réaction 1, à savoir que 1 molécule de bromure de phénylmagnésium réagissant sur une molécule de perchlorure de fer donne bien une molécule de chlorure ferreux.

Alors le point d'inflexion de la courbe représentée par la figure 6 s'explique aisément.

Aussitôt que le dérivé magnésien entre en contact avec le perchlorure de fer, il le réduit à l'état de chlorure ferreux et ce n'est que quand cette réduction a eu lieu que l'oxyde de carbone est absorbé. C'est grâce au chlorure ferreux et non au perchlorure de fer que l'oxyde de carbone est activé.

J'ai du reste vérifié cela par une autre expérience.

On fait réagir :

1 molécule de bromure de phénylmagnésium sur
1 molécule de perchlorure de fer en atmosphère
d'azote.

J'ai mis dans le ballon :

50 cc. de benzine anhydre,

50 cc. d'éther anhydre,

1/10 de molécule de FeCl_3 : 16 gr. : 160 cc. de solution étherée, puis j'ai agité 4 heures à 0° dans une atmosphère d'azote. Comme je l'ai vérifié plus haut, à ce moment, il n'y a plus de composé magnésien dans le ballon et le perchlorure de fer est passé à l'état de chlorure ferreux.

L'atmosphère du ballon est alors remplacée par de l'oxyde de carbone (l'agitateur étant arrêté) puis j'ai mis en relation avec l'appareil un gazomètre plein

de ce gaz. L'agitateur a été remis en marche et je n'ai constaté aucune absorption d'oxyde de carbone. Donc le chlorure ferreux par lui-même ne fixe pas l'oxyde de carbone.

A ce moment, par l'ampoule graduée, j'ai ajouté $3/10$ de molécule de bromure de phénylmagnesium (150 cc.) en 1 heure $1/2$ de temps pour me retrouver dans les conditions des expériences donnant une courbe à point d'inflexion.

Dès que les premières gouttes de dérivé magnésien tombent, le liquide brunit, puis noircit, et l'on observe une très vive absorption. Si l'on construit la courbe interprétant le phénomène, on obtient une figure analogue à celle obtenue pour le chlorure de nickel ou le chlorure de cobalt.

Il a été absorbé 8.850 cc. d'oxyde de carbone à 0° et sous 760 mm.

Conclusions. — La quantité d'oxyde de carbone absorbée en partant du perchlorure de fer est donc la même que celle fixée en partant du chlorure ferreux, en opérant avec le même nombre de centimètres cubes de solution magnésienne.

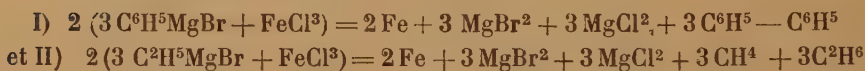
C'est donc bien le chlorure ferreux qui intervient dans cette réaction d'activation, et non le perchlorure de fer. On a donc intérêt à faire réagir le chlorure inférieur. J'ai constaté le même phénomène pour le trichlorure de vanadium, le pentachlorure de molybdène et l'hexachlorure de tungstène. En effet, le premier rôle du composé magnésien étant de réduire le

chlorure ferrique en chlorure ferreux, il faut utiliser 1 molécule de dérivé magnésien, C^6H^5MgBr , ce qui fournit $1/2$ molécule de diphényle que l'on retrouve partout et qui vient gêner les cristallisations. Malgré tout j'ai préféré traîner cette charge de diphényle car il est beaucoup plus difficile d'obtenir des chlorures inférieurs actifs.

II. — Système $3C^6H^5MgBr + FeCl^3$.

J'ai étudié ce système pour voir si la réduction du chlorure ferrique allait jusqu'au fer.

Comme pour le nickel ou le cobalt, j'ai démontré l'existence des deux réactions :

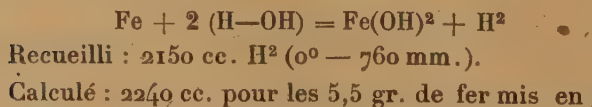


Vérification de I. — Mis en œuvre $1/10$ de molécule de perchlorure de fer et $3/10$ de molécule de bromure de phénylmagnésium, soit 150 cc.

Pesé..... 22,5 gr. de diphényle
 Calculé..... 23,4 gr.

Si l'on fait réagir l'eau après avoir agité dans l'azote, à 0° , 3 molécules de bromure de phénylmagnésium sur un molécule de perchlorure de fer, on obtient un dégagement d'hydrogène (absorbé par le palladium colloïdal).

En effet, le fer réduit réagit sur l'eau :



Il se précipite de l'hydrate ferreux blanc.

M. Champetier (1) a du reste démontré l'existence de cette réaction en opérant de la façon suivante :

Dans le ballon on met 3/10 de molécule de bromure de phénylmagnésium et l'on fait tomber, par une burette graduée, une solution de perchlorure de fer dans l'éther. Par des dosages, on mesure la variation de concentration du bromure de phénylmagnésium en fonction des quantités de perchlorure de fer introduites. Quand on a introduit 1/10 de molécule de perchlorure de fer, le titre du dérivé magnésien tombe à 0.

Ce chimiste vérifie ensuite que l'on a bien formé du fer réduit en formant :



Vérification de II. — J'ai employé la même technique.

En faisant agir 3 molécules de bromure d'éthylmagnésium sur 1 molécule de perchlorure de fer, j'ai recueilli un mélange d'éthane et d'éthylène :

49 % éthane,

51 % éthylène.

Recueilli..... 2.200 cc. (0°-760 m/m.)

Calculé..... 2.240 cc.

En faisant réagir l'eau on constate le même dégagement d'hydrogène que dans le cas du bromure de phénylmagnésium.

1. *Loc. cit.*

Oddo (1), en étudiant cette réaction, a constaté qu'il se formait du chlorure d'éthyle et du chlorure ferreux. Mais cet auteur n'indique, ni les quantités de réactifs mis en présence, ni les conditions extérieures.

Toutes ces considérations justifient les équations I et II.

En outre, quand j'ai obtenu du fer réduit, par action de l'eau, on obtient un précipité blanc d'hydrate ferreux, qui passe au vert, puis au vert brun et enfin au brun jaunâtre, en se transformant en hydrate ferrosoferrique et finalement en hydrate ferrique.

B. — Étude des produits formés.

L'hydrolyse a été faite comme d'habitude, en présence de glace et d'acide sulfurique. J'ai constaté une forte odeur de benzaldéhyde. Ce point est important, nous le verrons par la suite. On constate un insoluble en suspension dans l'éther. Après avoir décanté, la couche étherée de couleur noire a été lavée avec une solution de bicarbonate de soude et abandonnée pendant 1 jour. Il s'est déposé un volumineux précipité noir qui a été filtré. La couche étherée a été ensuite séchée sur sulfate de magnésie anhydre. Après quoi l'éther a été chassé au bain-marie; il est passé un liquide qui s'est bientôt troublé.

1 *Gaz. chim. Ital.*, t. 44, 2^e série, p. 268.

Il est resté, au fond du ballon à distiller, une huile noire qui a laissé bientôt déposer des cristaux qui ont été recristallisés dans l'alcool.

Après purification, ce corps fondait à 162°, j'ai caractérisé du triphénylcarbinol. Une deuxième fraction a laissé déposer du triphénylméthane.

Ces deux fractions représentaient environ 1 et 2 grammes.

L'huile restante, ne laissant plus rien déposer, a été soumise à la distillation fractionnée.

ETUDE DE L'HUILE RÉSIDUELLE

Cette huile brun noir a été soumise à la distillation fractionnée sous 18 mm., dans un courant d'azote.

J'ai séparé les fractions suivantes :

Fraction	I :	Jusqu'à 110°	huile jaune trouble ;
—	II :	— 110-150°	abondants cristaux blancs ;
—	III :	— 150-185°	huile jaune ;
—	IV :	— 185-200°	huile jaune orangée ;
—	V :	— 200-230°	huile rouge + cristaux.

Fraction I.—C'était un liquide trouble qui sentait fortement le benzaldéhyde. A une petite portion, j'ai ajouté quelques gouttes de phénylhydrazine et j'ai chauffé légèrement au bain-marie. Il s'est séparé, après refroidissement, des paillettes jaunes qui ont été recristallisées dans l'alcool. Ce corps accusait un point de fusion de 156°. La phénylhydrazone du benzaldéhyde fond bien à 156°. J'étais donc bien en présence d'aldéhyde benzoïque.

En outre, la réaction de Tollens a été positive. J'ai obtenu un dépôt d'argent. Oxydé par le permanganate de potassium en milieu alcalin, j'ai caractérisé le benzoate de potasse.

Fraction II.— Cette fraction s'est prise en masse dès sa distillation. J'ai purifié ces cristaux bruts dans l'alcool. Ils fondaient à 70° et par oxydation ont fourni de l'acide benzoïque. C'est du diphényle.

Ayant constaté l'odeur de phénol, j'ai fait la réaction de Liebermann : elle est positive.

Ily a énormément de diphényle, bien plus que dans le cas du chlorure de nickel ou du chlorure de cobalt : 10 grammes environ.

Fraction III. — C'était une huile jaune avec des cristaux blancs énormes, qui se sont déposés au bout de plusieurs jours.

Après lavage à l'alcool, ces cristaux fondaient à 48° : ils représentaient 1 à 2 grammes.

Une phénylhydrazone obtenue avec ce produit a fourni des cristaux qui, purifiés dans l'alcool, fondaient à 134°.

Cela m'indique la présence de benzophénone, c'est un point capital dans toutes ces réactions comme je le montrerai plus loin.

Fraction IV. — Après 2 à 3 jours de repos, cette huile a laissé déposer 2 à 3 grammes de cristaux qui étaient de deux sortes :

a) des aiguilles fines, blanches, qui fondaient à 92°.

J'ai identifié du triphénylméthane.

b) de gros cristaux blancs, durs, qui sont caractérisés comme étant du triphénylcarbinol.

Fraction V. — L'huile rouge a abandonné des cristaux de triphénylcarbinol : très peu : 0,5 à 1 gr.

Il restait ensuite une résine qui durcit sans rien laisser déposer.

Dans ce cas du perchlorure de fer, 2 nouveaux produits sont apparus : benzaldéhyde et benzophénone.

Dans l'étude du mécanisme de réaction avec le chlorure de nickel et le chlorure de cobalt, j'avais supposé que cette benzophénone se formait, sans avoir pu l'isoler. Ici j'ai pu isoler ce corps, mais seulement dans les expériences où le dérivé magnésien était introduit très lentement : ainsi il n'avait pas le temps d'agir sur la fonction cétone.

Voulant être sûr que c'est bien là un intermédiaire, j'ai fait réagir le bromure de phénylzinc sur le perchlorure de fer, en présence d'oxyde de carbone. De cette façon, j'avais des chances d'isoler de la benzophénone puisque ce dérivé du zinc ne réagit pas sur la fonction cétone. Effectivement, j'ai vérifié ce fait, en opérant comme suit :

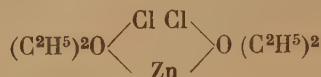
**Action du bromure de phénylzinc
sur le perchlorure de fer
en présence d'oxyde de carbone**

1^o Préparation du bromure de phénylzinc. — J'ai employé la méthode indiquée par E. Blaise (1).

1. *Bull. Soc. Chim.*, 1911, tome 9.

Ce corps a été préparé dans le ballon même où, devait avoir lieu l'action du perchlorure de fer, ceci pour éviter tout transvasement.

J'ai d'abord préparé de l'éthéro-chlorure de zinc



en partant de 100 gr. de chlorure de zinc. Ce chlorure de zinc a été fondu jusqu'à fusion tranquille, puis a été coulé rapidement, cassé et mis dans un flacon bien sec et taré. J'ai ajouté alors 2 molécules d'éther anhydre pour 1 molécule de chlorure de zinc. Il faut mettre exactement ces quantités car le produit obtenu n'est pas une dissolution, mais une combinaison.

J'ai laissé reposer ce liquide incolore car il se produit un léger précipité d'oxychlorure de zinc qui vient de l'action oxydante de l'éther.

Dans le ballon de l'appareil, j'ai placé 100 cc. de bromure de phénylmagnésium et 100 cc. d'éther anhydre. Le ballon a été plongé dans la glace, purgé par de l'azote et mis en atmosphère de ce gaz.

Par l'ampoule graduée, j'ai introduit lentement l'éthéro-chlorure de zinc sous pression d'azote. Il a été introduit $\frac{4}{10}$ de molécule de chlorure de zinc réel pour les $\frac{4}{10}$ de molécule de dérivé magnésien.

Il se produit alors :



Au cours de l'addition, on voit un très abondant

précipité blanc, cristallin, se former. Cette opération a été faite en agitant, pour bien brasser la matière. Quand tout l'éthéro-chlorure a été introduit, j'ai terminé la double décomposition par un chauffage au bain-marie, à 40°.

En fin d'opération, il reste au fond du ballon le dérivé organozincique entièrement contenu dans le précipité ; il surnage une couche éthérée incolore.

Ce corps est conservé en atmosphère d'azote, dans le ballon même.

2° Action du perchlorure de fer sur le bromure de phénylzinc, en présence d'oxyde de carbone. — J'ai étudié cette réaction avec le perchlorure de fer, car j'avais en ma possession un chlorure en solution. J'ai échoué avec le chlorure de nickel et le chlorure de cobalt car, chlorures et dérivé zincique étant solides, j'avais de mauvaises conditions de réaction.

Le ballon contenant le composé zincique était plongé dans la glace et mis en atmosphère d'oxyde de carbone. L'agitateur était mis en marche et, goutte à goutte, 1/10 de molécule de perchlorure de fer était introduit. L'introduction se fait lentement pour éviter toute élévation de température.

Le contenu du ballon brunit, puis noircit, cependant que l'oxyde de carbone est lentement absorbé.

J'ai répété cette expérience 4 à 5 fois, car j'avais constaté des absorptions irrégulières. Je n'ai jamais pu fixer plus de 2 litres d'oxyde de carbone, les quantités variant d'une expérience à l'autre. Ce fait

fut attribué à l'état de finesse du dérivé zincique obtenu.

Mais ce que je cherchais, c'était surtout une étude qualitative : trouver de la benzophénone pour confirmer mon hypothèse. C'est pourquoi je n'ai pas approfondi cette étude d'absorption d'oxyde de carbone par le composé zincique.

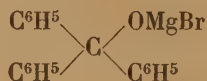
En fin de réaction, l'hydrolyse a été faite comme toujours. J'ai constaté un échauffement notable, portant l'éther à l'ébullition : c'est une preuve que tout le dérivé zincique n'avait pas réagi. Après avoir décanté, il est resté une solution éthérée jaune brun.

L'éther et la benzine ont été chassés au bain-marie. Il est resté une huile brune qui n'a pas tardé à se prendre en masse.

J'ai redissous dans l'alcool chaud et j'ai fait un essai de phényl-hydrazine. J'ai obtenu des cristaux jaunes, qui après purification dans l'alcool fondent à 134°. Je suis donc bien en présence de benzophénone.

Du reste, l'huile laissée déposer à la longue d'énormes cristaux blancs dont le point de fusion est 48°.

Par conséquent cette benzophénone est bien un intermédiaire dans ces réactions d'activation. Ce corps se trouve masqué en présence de bromure de phénylmagnésium, car il donne le complexe :



qui, à l'hydrolyse, donne le triphénylcarbinol, isolé dans mes expériences.

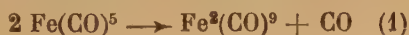
L'interprétation de la formation de ce corps se trouve donc pleinement justifiée ici.

C. — Fer-Carbonyle.

Comme pour le nickel et le cobalt, je ne cite ce corps que pour mémoire car il est connu et a déjà été étudié.

Quand j'ai chassé l'éther au bain-marie, ce liquide, d'abord incolore, ne tarde pas à se troubler en abandonnant un précipité contenant du fer cependant que de l'oxyde de carbone se dégage très lentement. Il se forme d'abord un trouble jaune, puis rouge.

On a vraisemblablement :



Cette réaction est due à l'éther ou à l'action de la lumière (2).

Le métal-carbonyle qui se forme dans la réaction est probablement $\text{Fe}(\text{CO})^5$. En effet, ce fer carbonyle s'obtient à basse température par action d'oxyde de carbone sur le fer réduit (3). Dans l'action du bromure de phénylmagnésium sur le perchlorure de fer

1. Dewar et H. O. Jones, *Proc. Chem. Soc.*, t. 76, p. 558-77.

2. J. Dewar et H. O. Jones, *Proc. Chem. Soc.*, t. 79, série A, p. 66-80.

3. Mond et Quincke, *Ber.*, t. 24, p. 2248.

on obtient du fer réduit, alors l'oxyde de carbone peut se fixer directement sur ce fer.

Ici j'ai donc constaté le même phénomène que pour le nickel, le métal-carbonyle existe avant l'hydrolyse. Ceci fut démontré de la façon suivante :

J'ai fait réagir 3 molécules de bromure de phénylmagnésium sur 1 molécule de perchlorure de fer en atmosphère d'azote, pour avoir du fer réduit. A ce moment l'azote est remplacé par de l'oxyde de carbone : on constate qu'il y a absorption d'oxyde de carbone. Comme dans le ballon, il n'y a plus de dérivé magnésien, c'est donc bien le fer réduit qui absorbe l'oxyde de carbone pour donner le métal-carbonyle qui se décompose au sein de l'éther et à l'air en donnant un précipité brun d'hydrate ferrique.

D. — Étude de la poudre noire.

Comme je l'ai indiqué plus haut, dans ces opérations avec le perchlorure de fer, il se dépose de la solution étherée un volumineux précipité noir qui rapidement devient brun à l'air du fait de l'oxydation du fer.

Ce précipité sent fortement le benzaldéhyde, et bientôt on voit apparaître de petits points blancs qui sont de l'acide benzoïque. En effet, j'ai soumis ce corps à une sublimation : ainsi on isole de l'acide benzoïque qui vient se condenser dans les parties froides de l'appareil.

Cette poudre est insoluble dans l'éther. Je l'ai épuisée à l'eau, dans un soxhlet. L'eau dissout une partie de cette poudre. J'ai caractérisé du chlore, du brome et de la magnésie dans les eaux ; ces éléments viennent des chlorures et bromures de magnésie qui restent englobés dans cette poudre amorphe.

Elle contient énormément de fer à l'état d'oxyde.

Dans une opération, j'ai recueilli ce corps noir à l'abri de l'air : j'ai constaté alors qu'il contenait du fer métallique, attirable par l'aimant.

Groyant avoir affaire à un corps défini, j'avais entrepris de l'analyser, mais après dosage du fer sur 2 à 3 échantillons, j'ai constaté que ce corps n'avait pas une composition constante. Je me suis donc borné d'en faire l'étude qualitative.

J'ai soumis cette poudre à une série d'oxydations, par l'acide chromique, par l'eau oxygénée, etc... Après reprise par l'eau bouillante, j'ai constaté la présence d'acide benzoïque venant de l'oxydation des groupements C^6H^5 .

Lors de ces oxydations, j'ai constaté un fort dégagement de brome venant du bromure de magnésium qui se trouve inclus dans ce produit noir.

Après ces oxydations, il reste des poudres de couleur variable, du brun au rouge, contenant de 60 à 70 % de fer.

En résumé, je n'ai rien pu conclure de définitif au sujet de ces corps amorphes noirs.

C'est une matière contenant généralement :

40 à 50 % de fer.

30 à 40 % de groupes C^6H^5 , du chlore, du brome et du magnésium.

On a probablement affaire à un corps très condensé qui dans certaines opérations représente environ 10 à 15 gr.

E. — Étude du mécanisme de la réaction.

Dans cette étude du système $C^6H^5 Mg Br$, $Fe Cl^3$, CO , j'ai isolé les corps suivants :

phénol,
diphényle,
triphénylcarbinol,
triphénylméthane,
benzaldéhyde,
benzophénone.

Je remarque d'abord, dans ces opérations, l'apparition de benzophénone et de benzaldéhyde et d'une grande quantité de diphényle.

La présence de phénol, de triphénylcarbinol et de triphénylméthane, ainsi que des métaux-carbonyles s'explique comme je l'ai fait pour le nickel et le cobalt.

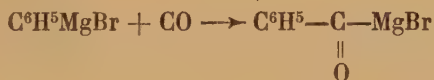
Il reste à interpréter la benzophénone, le benzaldéhyde et la grande quantité de diphényle trouvée.

Benzophénone. — Cette benzophénone se forme dans la réaction ; elle est libérée du complexe tout comme le benzile est libéré du complexe avec le cobalt. Mais le plus souvent cette cétone ne se

retrouve pas à l'état libre, car de suite le bromure de phénylmagnésium réagit pour donner le complexe du triphénylcarbinol. J'ai du reste remarqué que c'était dans les opérations où le dérivé magnésien était introduit particulièrement lentement que je trouvais cette benzophénone (dans 1 ou 2 opérations seulement).

Comme je le disais plus haut, l'isolement de ce corps m'a apporté une preuve éclatante pour vérifier mon hypothèse de formation du triphénylcarbinol, et, par suite, du triphénylméthane.

Benzaldéhyde. — La première idée qui vient à l'esprit est d'expliquer la formation de ce corps par fixation de l'oxyde de carbone sur le composé magnésien. Activé par le fer, l'oxyde de carbone se fixerait suivant :



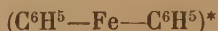
et à l'hydrolyse on aurait $\text{C}^6\text{H}^5\text{-COH} + \text{Mg Br OH}$. Ceci est une explication fort plausible. C'est du reste celle qui fut donnée par W. L. Gilliland et A. A. Blanchard (1) dans leur étude de l'action du nickel-carbonyle sur le bromure de phénylmagnésium. C'est par cette interprétation qu'ils expliquent aussi la formation du triphénylméthane : ils étaient, eux, en présence d'un excès de réactif de Grignard.

Mais une 2^e solution me vint à l'esprit quand à

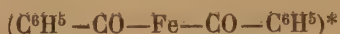
1. *Journal of the A. C. Society*, vol. 48, fév. 1926, n° 2, p. 410.

l'hydrolyse j'ai caractérisé de l'hydrate ferreux. Le fer, en effet, doit se trouver à l'état divalent.

Admettons un complexe de forme :



L'oxyde de carbone peut venir se fixer sur ce complexe de la façon suivante :



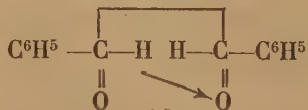
et à l'hydrolyse ce complexe se résoud en :



Ce schéma n'est qu'une hypothèse, mais cette vue de l'esprit, qui met en évidence les restes $\text{C}^6\text{H}^5\text{·CO}$ peut se généraliser au cas du cobalt et du nickel et comme nous le verrons par la suite au cas des autres chlorures.

En effet, le benzoïle viendrait de la soudure de ces 2 restes $\text{C}^6\text{H}^5\text{·CO}$ —.

La benzoïne, isolée, dans le cas du nickel, peut venir de la condensation de deux molécules d'aldéhyde benzoïque, le milieu cyanure de potassium étant remplacé par le milieu



Dyphényle. — Ici j'ai trouvé une grande quantité de ce corps. Ce fait s'explique facilement car pour réduire 1/10 de molécule de perchlorure de fer en

chlorure ferreux, il a fallu utiliser 1/10 de molécule de bromure de phénylmagnésium ou 1/10 C^6H^5 , donc 7,7 gr. de diphényle.

En résumé, dans ces trois activations par le chlorure de nickel, le chlorure de cobalt et le perchlorure de fer, il ressort que le complexe se résoud de 2 façons :

a) Libération de benzophénone pendant la réaction qui par la suite fournira le triphénylcarbinol et le triphénylméthane.

b) Libération de benzile ou mieux, de restes C^6H^5 -CO — qui fourniront les corps possédant ce radical.

Ceci n'est bien entendu qu'une vue de l'esprit : malgré tout elle nous permet non seulement d'interpréter les réactions avec ces 3 chlorures, mais encore de généraliser à d'autres, comme nous le verrons par la suite.

La clef de voute du système est la libération de groupes C^6H^5 -CO et C^6H^5 qui peuvent s'arranger pour donner les produits organiques trouvés en fin de réaction.

QUATRIÈME PARTIE

ACTION DE L'OXYDE DE CARBONE SUR LE BROMURE DE PHÉNYLMAGNÉSIUM EN PRÉSENCE DE TRICHLORURE DE VANADIUM

Après avoir étudié les activations de l'oxyde de carbone avec les chlorures de nickel, de cobalt et de fer, j'ai poursuivi la généralisation de ces réactions en prenant des corps placés avant ces métaux dans la classification périodique. On trouve d'abord le manganèse qui m'a donné des résultats négatifs ; ceci tient vraisemblablement à ce que je n'ai pas pu obtenir du chlorure de manganèse actif ; tous les chlorures de manganèse que j'ai préparés ou ai eus en ma possession étaient sans action sur le bromure de phénylmagnésium.

On trouve ensuite le chrome qui a été étudié, dans le sens de ces activations, et dont le métal-carbonyle a été découvert par M. Cassal (1), en 1926. Le vanadium arrive ensuite.

En étudiant l'activation de l'oxyde de carbone par

1. *C. R.*, 183, p. 392, 1926.

le trichlorure de vanadium, j'ai constaté des phénomènes identiques, dans leur ensemble, à ceux constatés pour le fer, le nickel et le cobalt. Au point de vue de l'absorption de l'oxyde de carbone, la réaction se rapproche de celle du fer ; mais au point de vue des produits organiques isolés, elle se rapproche du cas du cobalt, avec production d'un produit nouveau, le triphénylvinylalcool. Ici, je n'ai constaté aucune formation de métal-carbonyle.

A. — Étude de la réaction.

J'ai toujours opéré dans les mêmes conditions. Dans le ballon tritubulé refroidi à 0°, j'ai placé :

50 cc. de benzine anhydre,

50 cc. d'éther anhydre,

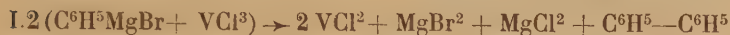
16 grammes de trichlorure de vanadium : sensiblement 1/10 de molécule.

J'ai agité dans une atmosphère d'oxyde de carbone fourni par un gazomètre gradué.

Le dérivé magnésien, C^6H^5MgBr , a été introduit goutte à goutte : 200 cc. : 4/10 de molécule en 2 heures.

Au début de l'introduction, le même phénomène que pour le perchlorure de fer s'est produit : l'oxyde de carbone n'est pas absorbé. Quand on a introduit 50 cc. de solution magnésienne, le liquide brunit fortement et l'absorption se déclanche, très vive. On obtient une courbe avec un point d'inflexion et l'on vérifie, comme dans le cas du fer, que le

1^{er} stade dans la réaction consiste en une réduction du trichlorure en dichlorure de vanadium, suivant l'équation :



Il est ainsi absorbé 1 molécule d'oxyde de carbone pour 1 molécule de dérivé magnésien mis en œuvre, que l'on parte du trichlorure ou du bichlorure, obtenu par réduction préalable au moyen du bromure de plénymagnésium.

Mais, tandis que pour le fer, la réduction se poursuit jusqu'au métal, ici rien d'analogue se produit. Cela a été vérifié de deux façons :

1. Étude de $3 C^6 H^5 Mg Br + VCl^3$.

J'ai placé dans le ballon 1/10 de molécule ou 16 gr. de trichlorure de vanadium, en suspension dans 50 cc. de benzine anhydre et 50 cc. d'éther anhydre et j'ai agité dans une atmosphère d'azote à 0°. Par l'ampoule, j'ai introduit goutte à goutte 3/10 de molécule de bromure de phénymagnésium. Quand tout le magnésien est introduit, j'ai maintenu l'agitation quelque temps en laissant doucement se réchauffer le ballon pour être sûr que la réaction soit complète.

A ce moment, j'ai prélevé à l'abri de l'air (par siphonnage) une quantité déterminée de liquide éthéré et j'ai dosé le dérivé magnésien par l'iode. Il reste à ce moment environ 2/10 de molécule de bro-

mure de phénylmagnésium, donc $1/10$ seulement a réagi au lieu de $3/10$ si la réduction du chlorure avait donné du métal.

J'ai ensuite fait réagir :

1 mol. C^6H^5MgBr sur 1 mol. VCl^3

en agitant dans une atmosphère d'azote à 0° . En fin de réaction, j'ai repris par l'eau. Aucun dégagement de chaleur ni précipité de sel de magnésie donc tout le composé magnésien a disparu.

La couche étherée a été décantée, l'éther chassé au bain-marie et le diphenyle recueilli :

Pesé..... 7,3 gr. de diphenyle

Calculé..... 7,7 gr. fourni par $\frac{1}{10} C^6H^5MgBr$.

Ces chiffres parlent bien en faveur de l'équation 1.

2. — Étude de $3 C^2H^5MgBr + VCl^3$.

J'ai introduit dans le ballon :

50 cc. de benzine anhydre,

50 cc. d'éther anhydre,

$1/10$ de molécule de VCl^3 : 16 gr.

J'ai agité ; puis j'ai fait tomber goutte à goutte du bromure d'éthylmagnésium à raison de $3/10$ de molécule : 135 cc. : 39,9 gr.

J'ai recueilli un mélange à parties égales d'éthane et d'éthylène, occupant un volume de 2,200 cc. à 0° et sous 760 mm.

Or, si tout le dérivé magnésien avait été décomposé, on aurait dû recueillir 6.720 cc. de gaz à 0° et sous 760 mm. Il a donc été démoli le 1/3, soit 1/10 de molécule de bromure d'éthylmagnésium ou 13,3 gr., donc il est entré en réaction 1 molécule de dérivé magnésien pour 1 molécule de trichlorure de vanadium, en donnant 1 molécule de bichlorure de vanadium.

A ce moment-là, j'ai fait tomber goutte à goutte, par l'ampoule graduée, de l'eau : j'ai constaté un vif dégagement de gaz que j'ai recueilli. Il s'est dégagé 5675 cc. de gaz à 0°, 760 mm. Ce gaz ne vient pas seulement de la décomposition des 2/10 de molécule de bromure d'éthylmagnésium restant. En effet, ces 2/10 de molécule décomposés par l'eau auraient dû donner, suivant la réaction $C^2 H^5 Mg Br + H.OH \rightarrow Mg Br OH + C^2 H^6$, 2/10 de molécule d'éthylène, soit 4.480 cc. de gaz. Il se trouve un excès de 1.195 cc. de gaz. Pour savoir d'où vient cet excès, j'ai réalisé l'expérience suivante :

Le ballon a été chargé avec :

50 cc. de benzine anhydre,

50 cc. d'éther anhydre,

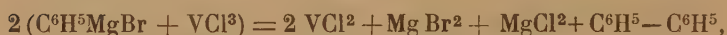
1/10 de molécule de trichlorure de vanadium :
16 gr.

Puis j'ai fait tomber goutte à goutte 1/10 de molécule de bromure d'éthylmagnésium, soit 45 cc. ou 13,3 gr. Il s'est dégagé, comme je l'ai constaté plus haut, un mélange d'éthane et d'éthylène à volumes égaux :

Recueilli : 2,150 cc. (0°-760 mm.)

A ce moment, dans le ballon, il reste du bichlorure de vanadium et les Mg Br Cl. Si par l'ampoule graduée, je fais tomber de l'eau, je constate qu'il se dégage un gaz qui à 0°-760 mm. occupe 4.100 cc. environ. Ce gaz est presque intégralement absorbé par le palladium colloïdal ; c'est donc de l'hydrogène. Il présente justement, à quelques % près, l'excès remarqué plus haut.

Cela constitue donc une preuve de plus en faveur de la réaction :



car on trouve dans la littérature que le bichlorure de vanadium décompose l'eau en donnant de l'hydrogène naissant.

En résumé, l'on voit qu'ici la réduction ne semble pas aller jusqu'au métal, tout au moins en l'absence d'oxyde de carbone ; on s'arrête au stade VCl^2 qui ne fixe pas l'oxyde de carbone par lui-même, comme je l'ai vérifié.

DURÉE DE VIE DU COMPLEXE.

Comment se comporte alors le complexe intermédiaire ? Quel est son degré de stabilité et son degré d'activation de l'oxyde de carbone ? Pour vérifier cela, j'ai agité du bromure de phénylmagnésium avec du trichlorure de vanadium dans l'azote, pen-

dant des temps différents ; ensuite j'ai essayé de fixer l'oxyde de carbone sur le complexe préparé ainsi à l'avance,

Dans le ballon, j'ai placé ;

50 cc. de benzine anhydre,

50 cc. d'éther anhydre,

1/10 de molécule de trichlorure de vanadium : 4 grammes, et j'ai agité en atmosphère d'azote à 0°, et fait tomber goutte à goutte, par l'ampoule graduée, du bromure de phénylmagnésium : 50 cc. 1/11 de molécule.

Puis j'ai agité ainsi pendant des temps variables, 1/2 heure, 1 heure, 2 heures, 3 heures et 4 heures. Après quoi l'appareil a été purgé par de l'oxyde de carbone et j'ai mis en relation, avec le ballon, un gazomètre rempli de ce gaz.

J'ai constaté des absorptions d'oxyde de carbone qui vont en décroissant et au bout de 4 heures d'agitation dans l'azote, l'oxyde de carbone n'est plus absorbé.

Voici les résultats obtenus :

Temps d'agitation dans N ² , en heures	cc. CO absorbés	t. et p.	cc. absorbés 0°-763 m/m
0	2100	18° 757 m/m	1962
0	2100	20° 752 —	1936
0,5	1500	22° 757 —	1425
1	1200	23° 756 —	1050
2	650	22° 748 —	522
3	300	23° 757 —	255
4	100	22° 760 —	92

Ces résultats fournissent la courbe représentée figure 7.

Il ressort de ces expériences qu'à 4 ou 5 % près, les nombres de cc. d'oxyde de carbone fixés sont entre eux comme les nombres 1, 2, 4, 8, 12, 16 pour 4 h., 3 h., 2 h., 1 h., 0 h. 5, 0 h. d'agitation dans l'azote.

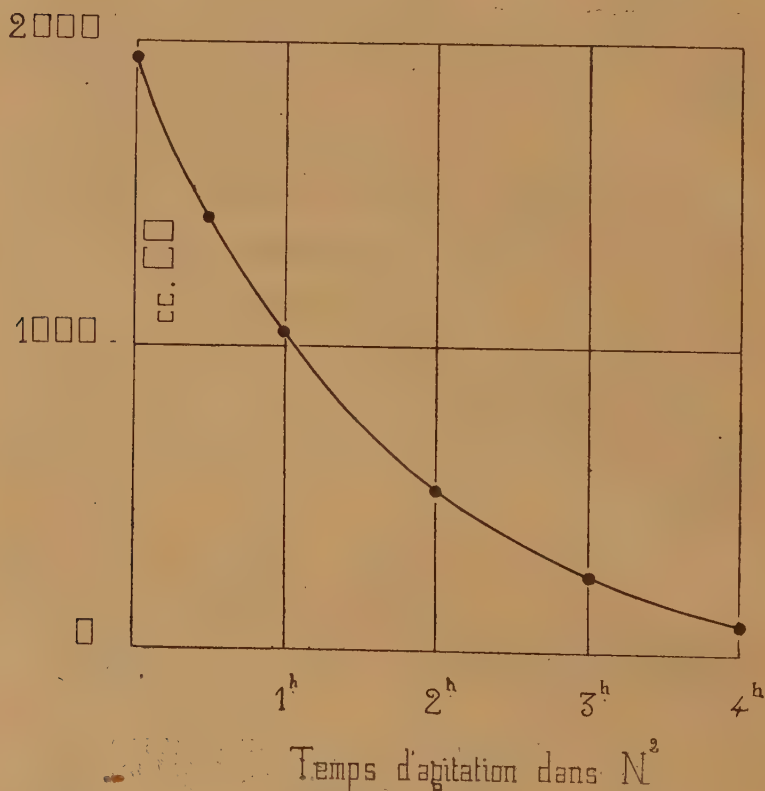


Figure 7.

Autrement dit, tandis que pour le nickel, le complexe est relativement stable et que cette méthode

est celle qualifiée pour obtenir le métal-carbonyle, pour le vanadium le taux d'oxyde de carbone fixé baisse rapidement ; cela indique la présence d'un complexe particulièrement instable, dont l'échafaudage moléculaire n'est maintenu en place que grâce à la présence de l'oxyde de carbone.

J'ai fait ces expériences avec l'espoir d'obtenir une méthode de préparation du métal-carbonyle ; or, comme nous le verrons dans la suite, non seulement je n'ai pas pu isoler ce corps, mais je n'ai même pas pu l'apercevoir comme pour le cobalt ou le fer.

Je signale ici les essais infructueux de Prandhl et Hess (1) pour la préparation des dérivés organo-métalliques du vanadium.

B. — Étude des produits formés.

Après hydrolyse, on obtient une couche aqueuse et une couche étherée qui ont été étudiées.

1. — COUCHE AQUEUSE.

La couche aqueuse est colorée en bleue. Il était intéressant, dans le cas du vanadium, de rechercher la quantité de vanadium existante dans les eaux. En effet, le pourcentage obtenu indiquera s'il y a lieu ou non de rechercher un métal-carbonyle.

1. C., 1913.

J. Rouvillois

7

Après élimination du brome et du chlore de la solution, le vanadium a été dosé par le permanganate.

Dans la solution sulfurique du vanadate alcalin, on fait passer à l'ébullition un courant de gaz sulfureux pour réduire le vanadium en cation vanadyle. On chasse le gaz sulfureux par le gaz carbonique et on titre à chaud par une solution décimormale de permanganate de potassium. Il faut opérer à chaud pour avoir nettement le terme de la réaction.

Dans une autre expérience, j'ai utilisé la méthode de A. W. Hothersall : on détermine le vanadium par réduction par l'eau oxygénée et titrage au permanganate de potassium (1).

Mis en œuvre	Trouvé dans les eaux
5,1 gr. V	4,9-4,3-4,6

On retrouve donc environ dans les eaux 90 % du vanadium introduit. Dans les opérations avec le fer, nickel ou cobalt, on ne retrouvait dans les eaux que de 40 à 50 % du métal introduit. Il semble donc bien ici ne pas s'être formé de métal-carbonyle.

2. — COUCHE ÉTHÉRÉE.

De couleur brun rouge, cette couche éthérée a été séchée sur sulfate de magnésie, après avoir été filtrée. Je n'ai constaté aucune de ces poudres amorphes, signalées dans les réactions des autres chlorures.

1. *G.*, 1924 (2), p. 1718.

L'éther a été chassé au bain-marie, ainsi qu'une partie de la benzine ; le liquide qui a distillé coulait rigoureusement incolore et ne se troublait pas. Il ne contenait pas trace de vanadium.

Après élimination de l'éther et de la benzine, il est resté une huile épaisse d'où s'est séparé bientôt :

Du triphénylcarbinol, environ.....	6 gr.
Une fraction fondant à 136°.....	2 à 3 gr.
Du triphénylméthane et du benzile.....	0,5 à 1 gr.

ETUDE DE LA FRACTION FONDANT A 136°.

Après plusieurs opérations, j'avais assez de matière pour faire des analyses. C'était de petites aiguilles blanches qui accusaient le même point de fusion au bloc Maquenne, ou au bain d'acide sulfurique. L'iodure de zinc-éthyle m'a donné un dégagement gazeux ; c'est là un signe de la présence de la fonction OH.

Pas de fonction cétonique, ni aldéhydique.

DOSAGE DES FONCTIONS OH.

5 grammes de la substance bien séchée ont été placés dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome. Par cette ampoule, j'ai fait tomber une quantité connue, et en excès, d'iodure de zincéthyle ; quand la réaction a été terminée, j'ai dosé le reste du dérivé zincique par l'iode. La quantité du composé zincique disparue corres-

pond aux OH. J'ai préféré cette méthode, préconisée par A. Job et R. Reich, que celle de Zerewitinoff (1) qui repose sur la lecture d'un volume gazeux, car elle est beaucoup plus simple et plus rapide, tout en étant aussi exacte.

J'ai ainsi trouvé :

0,32 gr. OH pour 5 gr. de matière,
ce qui fait 6,4 % de groupements OH.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE.

J'ai fait 3 combustions en tube ouvert : les taux de carbone et d'hydrogène trouvés ont été les suivants :

H %	5,71	6,01	5,75
C %	88,41	87,99	88,30

Je pensai à l'alcool triphénylvinylique qui possède les taux suivants :

OH %	6,2
C %	88,23
H %	5,88

Une des propriétés caractéristiques de ce corps est de donner une coloration vert intense quand on le chauffe dans l'acide sulfurique à 180°-200°. J'ai bien obtenu cette coloration.

L'acétate de ce composé fond à 104°. Avec mes cristaux j'ai préparé cet acétate en employant la

1. *Ber.*, 1907, t. 40, p. 2092.

méthode de Biltz (1) et j'ai bien obtenu des cristaux fondant à 104°.

En oxydant par le permanganate de potassium j'ai bien obtenu de la benzophénone et de l'acide benzoïque. La potasse alcoolique m'a fourni du diphénylméthane et de l'acide benzoïque.

J'étais donc bien en présence de triphénylvinyl-alcool. C'est un produit que je n'avais pas trouvé dans le cas des chlorures de fer, de nickel, de cobalt, néanmoins ce corps ne vient pas battre en brèche mon interprétation, comme nous le verrons dans la suite.

Après ces cristallisations, il est resté une huile visqueuse qui n'a plus rien laissé déposer.

ETUDE DE L'HUILE RÉSIDUELLE.

Cette huile a été soumise à la distillation fractionnée sous 18 mm. Je n'insisterai pas sur les différentes fractions obtenues ; j'ai retrouvé les mêmes produits organiques que par cristallisation fractionnée avec en plus du diphényle, de 10 à 12 gr. La grande partie de ce diphényle vient du fait de la réduction du trichlorure de vanadium en bichlorure.

J'insiste seulement sur la fraction qui passe entre 150 et 200°.

C'était un liquide jaune rouge qui n'a laissé dépo-

1. Biltz, *Lieb. Annalen*, 296, 245.

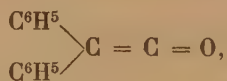
ser aucun cristaux. Mais à la température du mélange réfrigérant, j'ai pu isoler 2 à 3 cristaux jaune paille.

J'ai réuni, après une demi-douzaine d'opérations, toutes ces fractions, et j'ai rectifié ce produit sous 10 mm. J'ai obtenu un liquide jaune rouge qui bout à 140° sous 10 mm. et qui se prend presque en masse à —20°.

Comme dans les opérations avec les autres chlorures, je n'avais rien vu de tel et que ici j'avais trouvé du triphénylvinyl-alcool, j'ai de suite supposé un lien entre ces deux corps.

Et en effet, en faisant réagir ce corps sur le bromure de phénylmagnésium, j'ai obtenu du triphénylvinylalcool.

Le corps isolé est donc du diphenylcétène,



et nous verrons lors de l'interprétation du phénomène que c'est un point capital pour l'explication de la présence de l'alcool triphénylvinylique.

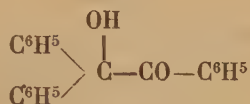
C. — Interprétation de la réaction.

Je ne reviendrai pas sur l'explication de la présence du triphénylcarbinol, du triphénylméthane et du benzile.

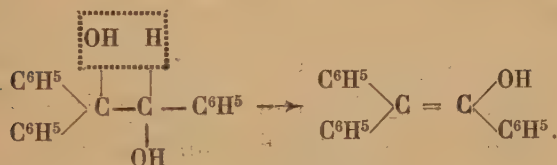
J'insisterai seulement sur le mode de formation de l'alcool triphénylvinylique.

Dans sa thèse (1927), M. Cassal donne l'explication suivante :

Le benzile peut réagir avec une molécule de dérivé magnésien $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$; à l'hydrolyse on obtient la phénylbenzoïne :



qui, grâce à l'hydrogène naissant (action du bichlorure de vanadium sur l'eau), peut engendrer le glycol et se deshydrater pour fournir le triphénylvinyl-alcool :



Pour vérifier cela, j'ai préparé de la phénylbenzoïne par action du benzile sur le bromure de phénylmagnésium en employant la méthode d'Acrée (1). Puis j'ai opéré comme suit :

Dans le ballon, j'ai placé :

50 cc. d'éther anhydre,

50 cc. de benzine anhydre,

1/10 de molécule de trichlorure de vanadium ou 16 gr.

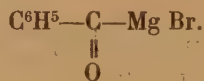
J'ai agité en atmosphère d'azote à 0° et j'ai fait tomber lentement dans le liquide 1/10 de molécule ou 50 cc. de bromure de phénylmagnésium. Quand

1. Acrée, *Ber.*, 37, 2758.

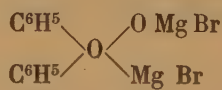
la réaction a été terminée, au bout de 3 à 4 heures, par l'ampoule j'ai introduit quelques grammes de phénylbenzoïne en solution étherée. Puis j'ai hydrolysé, décanté la couche étherée. Après avoir chassé l'éther et la benzine au bain-marie, il est resté une huile qui a laissé déposer des cristaux. Ce corps n'était pas de l'alcool triphénylvinylique, mais de la phénylbenzoïne qui fondait à 84°.

J'ai alors cherché une autre explication de ce phénomène, par l'intermédiaire du diphenylcétène. C'est du reste la même interprétation qui a été utilisée par William L. Gilliland et A. A. Blanchard (1).

Nous avons vu plus haut que, activé par le chlorure anhydre, l'oxyde de carbone peut se fixer sur le bromure de phénylmagnésium pour donner



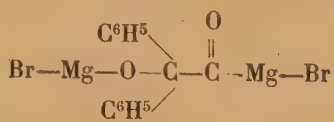
qui, à l'hydrolyse, donne du benzaldéhyde. Mais une molécule du dérivé magnésien peut réagir sur cette fonction cétonique; le radical organique se fixe sur l'atome de carbone et le groupe MgBr sur l'atome d'oxygène :



Activé par le métal, l'oxyde de carbone peut de

1. *Journal of the A. C. Society*, vol. 48, fév. 1926, n° 2, p. 410.

nouveau se fixer sur ce complexe, tout comme le bromure de phénylmagnésium, en donnant :



qui, en abandonnant de l'oxybromure de magnésie, libère du diphenylcétène que j'ai isolé dans ma réaction.

Ce diphenylcétène, réagissant sur le bromure de phénylmagnésium, fournit, à l'hydrolyse, du triphénylvinylalcool :



Dans cette étude, j'ai constaté, dans l'ensemble, toujours les mêmes phénomènes. Ce cas du vanadium diffère néanmoins par deux points :

a) Existence de triphénylvinylalcool et de diphenylcétène ;

b) Absence de métal-carbonyle. En effet, je n'ai même pas entrevu ce corps. J'ai attribué ce fait à ce que le chlorure de vanadium n'était pas réduit à l'état de métal, ou à ce que je ne me suis pas placé dans les conditions nécessaires à son obtention.

CINQUIÈME PARTIE

ACTION DE L'OXYDE DE CARBONE SUR LE BROMURE DE PHÉNYLMAGNÉSIUM EN PRÉSENCE DE PENTACHLORURE DE MOLYBDÈNE ET D'HEXACHLORURE DE TUNGSTÈNE

Après l'étude de ces 4 chlorures, j'ai abandonné la série du fer pour prendre des éléments possédant un numéro d'ordre pair dans la classification de Mendelejeff.

J'ai ainsi été amené à étudier l'action des chlorures de molybdène et de tungstène par les données suivantes :

A. Job, guidé par des considérations sur les théories électroniques modernes avait prévu un chrome-carbonyle stable, donc facile à isoler. Il avait même donné la formule de ce composé $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Elle est conforme aux prévisions, si l'on admet la théorie électronique d'après laquelle, pour la formation d'un métal-carbonyle stable dans la série du fer, l'atome métallique reçoit de chaque CO un tribut de 2 électrons et tend à compléter son enveloppe à 18. Les 6 électrons extérieurs du chrome, additionnés de

6×2 électrons donnent en effet 18, nombre qui correspond à l'enveloppe électronique complète du krypton.

Par exemple, la différence de stabilité entre les métaux-carbonyles du nickel et du cobalt est expliquée ainsi. L'atome de nickel possède 10 électrons dans sa sphère extérieure. Il tend, par captation d'électrons supplémentaires à d'autres atomes, à se rapprocher du type du krypton qui, avec ses 18 électrons, présente un groupement très stable. C'est ainsi qu'en présence d'oxyde de carbone, il attire 4 paires d'électrons avec 4 molécules d'oxyde de carbone pour former $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

L'atome de cobalt contient un électron de moins que celui du nickel. En fixant, comme ce dernier, 4 molécules d'oxyde de carbone, il n'aurait que 17 électrons, groupe non stable. Et tandis que le nickel-carbonyle est un liquide incolore ($E = 43^\circ$) et peut être produit sous pression atmosphérique en dessous de 50° , le métal-carbonyle du cobalt forme des cristaux orangés ($F = 51^\circ$) et ne pouvant être préparés que sous 40 atmosphères et à 150° .

Par des considérations analogues, on pouvait prévoir l'existence d'un molybdène-carbonyle $\text{Mo}(\text{CO})_6$ stable. Ce corps est connu et a été préparé par L. Mond, H. Hirtz et M. Cowap (1), mais par action directe de l'oxyde de carbone sur le molybdène réduit, à 200° et sous 150 atmosphères.

1. *Journ. of the Chem. Soc.*, 27, 1910, p. 798.

J'ai recherché si l'on pouvait obtenir ce corps par la méthode de A. Job et effectivement j'ai réussi à préparer ce corps dont la formule répond bien à $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Encouragé par ce succès, et toujours en m'appuyant sur les mêmes considérations, j'avais prévu l'existence d'un tungstène-carbonyle de formule $\text{W}(\text{CO})_6$.

L'expérience est venue confirmer, une fois de plus, d'une façon éclatante, ces théories. J'ai en effet réussi à isoler un carbonyle du tungstène stable, cristallisé, de formule $\text{W}(\text{CO})_6$.

Dans ce chapitre, je traiterai à la fois des activations par les chlorures MoCl_5 et WCl_6 , les résultats obtenus étant identiques.

CHAPITRE PREMIER

ACTIVATION DE L'OXYDE DE CARBONE PAR LE PENTACHLORURE DE MOLYBDÈNE ET L'HEXACHLORURE DE TUNGSTÈNE

J'ai utilisé les chlorures supérieurs, car ce sont des produits assez faciles à obtenir quoique fournissant beaucoup de diphényle dans la réaction, comme nous le verrons. Ils réagissent du reste comme les chlorures inférieurs, le dérivé magnésien jouant d'abord le rôle d'un réducteur.

A. — Étude de la réaction.

Dans l'ensemble, ces réactions avec le pentachlorure de molybdène et l'hexachlorure de tungstène ont une grande analogie avec toutes les réactions précédentes.

Quand on fait tomber du bromure de phénylmagnésium dans une suspension éthéro-benzénique de chlorure de molybdène ou de chlorure de tungstène on observe une absorption d'oxyde de carbone dont la vitesse de fixation est assez analogue à celle du fer.

En effet l'oxyde de carbone ne se fixe pas de suite car il y a d'abord réduction du pentachlorure de molybdène ou de l'hexachlorure de tungstène en chlorures inférieurs. Ici le phénomène est moins net que dans le cas du fer. Cela est dû au fait que les chlorures inférieurs du molybdène et du tungstène sont très nombreux. On ne remarque pas nettement autant de points d'inflexions que de chlorures car la réduction ne se fait vraisemblablement pas suivant des stades bien définis.

Malgré tout, il est fixé 1 molécule d'oxyde de carbone pour 1 molécule de composé magnésien. Voici un exemple :

Dans le ballon, j'ai introduit :

50 cc. de benzine anhydre,

50 cc, d'éther anhydre,

20 gr. d'hexachlorure de tungstène, sensiblement $1/20$ de molécule. J'ai agité dans une atmosphère d'oxyde de carbone et fait tomber goutte à goutte 200 cc. de bromure de phénylmagnésium ($4/10$ mol.) ; j'ai constaté une réaction très exothermique et il faut introduire le dérivé magnésien avec précaution pour que la température interne du ballon reste vers 1 à 2° .

L'oxyde de carbone n'est pas absorbé de suite. Quand l'absorption se déclanche, on assiste à une fixation très rapide d'oxyde de carbone.

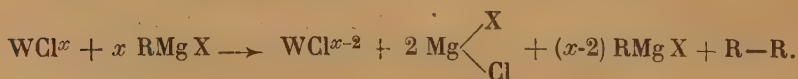
Il a été ainsi absorbé de 8800 à 8900 cc. d'oxyde de carbone à 0° et sous 760 mm.

A ce moment le contenu du ballon a pris une teinte rouge foncé.

Le phénomène se présente donc toujours sous les mêmes apparences. L'oxyde de carbone se trouve fixé grâce à l'intermédiaire d'un complexe phényle du molybdène et du tungstène qui se scinde au moment de l'hydrolyse. Ici non plus, ce complexe n'est pas isolable.

Dans la littérature on ne trouve rien au sujet de ces complexes molybdiques. L'action du réactif de Grignard sur le chlorure de tungstène a été étudiée par Bennett et Turner (1) qui ont indiqué la présence de dérivés organométalliques instables qui n'ont pas pu être isolés.

En 1914, Turner (2) avait indiqué que les chlorures supérieurs du tungstène sont réduits : le chlore s'élimine en décomposant le réactif de Grignard pour donner un sel de magnésie mixte et un hydrocarbure résultant de l'union des 2 résidus diarylés.



X = un halogène.

Il est très difficile d'examiner tous les systèmes intermédiaires d'une façon quantitative. Du reste dans le cours de mes travaux, ce qu'il importait d'avoir, c'était l'équation de réduction finale pour

1. *Chem. Soc.*, t. 120, p. 472 (1921).

2. *Proc. Chem. Soc.*, t. 30, p. 4 (1914).

voir si l'on obtenait du métal réduit, et si ce métal était susceptible de fixer de l'oxyde de carbone.

Etude des systèmes



Dans le ballon, j'ai placé :

50 cc. de benzine anhydre,

50 cc. d'éther anhydre,

1/20 de molécule d'hexachlorure de tungstène :

20 gr. J'ai agité dans une atmosphère d'azote à 0°.

Le dérivé magnésien C^6H^5MgBr a été introduit goutte à goutte : 150 cc. : 6/20 de molécule dans le ballon. Quand tout le réactif a été introduit dans le liquide, j'ai laissé doucement se réchauffer le ballon pour être bien sûr que la réaction soit complète.

J'ai constaté alors que tout le dérivé magnésien a disparu.

On a hydrolysé comme de coutume. Il s'est dégagé de l'hydrogène. Je n'ai jamais pu obtenir les mêmes quantités d'hydrogène ; cela tient à l'énorme quantité de diphényle qui se trouve dans la réaction et qui vient enrober du métal qui ne se trouve plus aussi apte à réagir sur l'eau.

Néanmoins ce gaz est bien de l'hydrogène, intégralement absorbé par le palladium colloïdal.

J'ai pesé le diphényle obtenu :

Trouvé..... 22,2 gr.

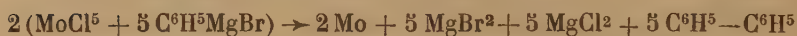
Calculé..... 23,1 gr.

J'ai fait une nouvelle expérience en introduisant

plus de 6/20 de molécule de bromure de phénylmagnésium pour 1/20 de molécule d'hexachlorure de tungstène. Après réaction, j'ai laissé reposer et dosé le composé magnésien restant par l'iode. J'ai ainsi constaté qu'il s'est détruit : 6 molécules de bromure de phénylmagnésium pour 1 molécule d'hexachlorure de tungstène. On a donc bien :



Pour le molybdène, j'ai vérifié que :



par la même méthode que pour le tungstène.

Etude des systèmes

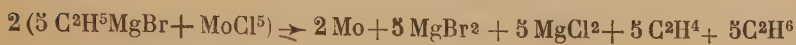


J'ai opéré comme suit :

Dans une suspension éthéro-benzénique de 20 gr. d'hexachlorure de tungstène (1/20 mol.), j'ai fait tomber goutte à goutte du bromure d'éthylmagnésium. J'ai recueilli le gaz qui s'est dégagé, mélange d'éthane et d'éthylène. J'ai ainsi obtenu 6.587 cc. de gaz à 0° et sous 760 mm. Ce dégagement correspond à la destruction de 6/20 de molécule de bromure d'éthylmagnésium (calculé 6720 cc.); par conséquent : 1 molécule d'hexachlorure de tungstène a détruit 6 molécules de bromure d'éthylmagnésium. L'équation de réaction est donc :



Pour le molybdène, j'ai de même vérifié que l'on avait :



Dans le cas du bromure d'éthylmagnésium on n'est pas gêné par le diphényle ; malgré tout, j'ai constaté en faisant réagir l'eau en fin de réaction que l'on a un dégagement d'hydrogène qui varie d'une expérience à l'autre.

Toutes ces considérations font donc admettre que le chlorure est bien réduit à l'état de métal.

LE MOLYBDÈNE ET LE TUNGSTÈNE RÉDUITS FIXENT-ILS L'OXYDE DE CARBONE ?

Pour vérifier cela, j'ai réduit, par les dérivés magnésiens, les chlorures à l'état de métal.

Dans le ballon, j'ai mis en suspension éthéro-benzénique 1/20 de molécule (20 gr) d'hexachlorure de tungstène et j'ai fait tomber goutte à goutte, dans une atmosphère d'azote, 6/20 de molécule de bromure de phénylmagnésium. Le ballon a été, pendant cette introduction, refroidi à 0°. Quand tout le dérivé magnésien a été introduit, la réaction a été achevée en agitant encore pendant une heure, puis l'azote a été remplacé par de l'oxyde de carbone pur et sec. On n'a constaté aucune fixation de ce gaz.

On obtient les mêmes résultats, si l'on opère avec du pentachlorure de molybdène. Dans ce cas les quantités employées ont été les suivantes :

$\frac{1}{20}$ mol. MoCl_5 : 13,5 gr.

$\frac{5}{20}$ mol. $\text{C}_6\text{H}_5 \text{ MgBr}$: 125 cc.

Pensant que c'était le diphenyle formé qui empêchait l'oxyde de carbone de se fixer, j'ai fait les mêmes opérations avec le bromure d'éthylmagnésium.

Après réduction du chlorure en métal, je n'ai constaté aucune fixation d'oxyde de carbone par le molybdène et le tungstène réduits.

Il résulte de tous ces faits que l'oxyde de carbone est fixé par l'intermédiaire d'un complexe instable qui se résoud, par hydrolyse, en donnant naissance à un certain nombre de produits.

Ici encore, le phénomène a même allure générale que dans le cas des autres chlorures.

B. — Etude de la couche aqueuse.

Après avoir fait l'hydrolyse, j'ai obtenu 2 couches : une couche aqueuse et une couche éthéro-benzénique.

La couche aqueuse a été concentrée ; le chlore et le brome ont été éliminés par le nitrate d'argent.

Il restait donc le molybdène ou le tungstène et le sel de magnésie.

J'ai dosé les deux métaux lourds pour voir s'ils se retrouvaient dans les eaux comme dans le cas du vanadium.

Le molybdène a été séparé à l'état de sulfure,

par l'hydrogène sulfuré en solution acide et pesé à l'état de trioxyde. Le tungstène a été séparé à l'état de nitrate mercurieux et la pesée faite en trioxyde.

J'ai ainsi constaté que, dans les eaux, on ne retrouve que de 30 à 40 % du métal introduit.

Voici quelques chiffres que j'ai obtenus :

Mis en œuvre		Retrouvé dans les eaux	
W Cl ⁶	W	gr. W	W %
20 gr.	9 gr.	2,8-2,9-3,1	31,5-33-35,1
Mo Cl ⁵	Mo	gr. Mo	Mo %
15 gr.	5,2 gr.	1,9-1,8-1,9	38-35,4-38

Il résulte de cela que du molybdène ou du tungstène restent dans la couche éthéro-benzénique.

Le magnésium fut dosé à l'état de pyrophosphate de magnésium. Comme je l'ai toujours constaté, il se retrouve intégralement dans les eaux.

C. — Etude de la couche éthérée.

Après avoir décanté la couche aqueuse, la couche éthéro-benzénique colorée très fortement en brun rouge a été lavée avec une solution de bicarbonate de sodium et abandonnée pendant quelque temps. Il s'est déposé une poudre amorphe, de couleur variable, contenant du tungstène (coloration bleue obtenue avec le cation stanneux en milieu chlorhydrique), ou du molybdène (précipité rouge brun avec le ferrocyanure de potassium en milieu acide fort), des groupements C⁶H⁵ (caractérisés en acide benzoïque), du brome et du chlore.

Ces poudres sont insolubles dans l'éther, la benzine, le chloroforme, le pyridine, etc... Leur composition est variable : ce semble être là encore des produits fortement condensés.

Après dépôt de cette poudre, la solution a été filtrée et mise à sécher sur sulfate de magnésie anhydre.

Ensuite, j'ai filtré et chassé l'éther au bain-marie. Il est passé un liquide incolore qui ne tarde pas à se colorer en jaune. Cette coloration est due au tungstène et au molybdène qui se retrouvent dans l'éther.

Quand le ballon a été refroidi, j'ai vu à la surface du liquide une pellicule cristalline formée par la juxtaposition de nombreux cristaux. Cette cristallisation se remarquait dans le cas du tungstène et dans le cas du molybdène.

Après refroidissement complet, le liquide a été filtré sur Büchner et les cristaux lavés avec un peu de benzine. Ces cristaux bruts représentaient environ 2 gr.

La benzine a alors été chassée au bain-marie sous vide. Il s'est déposé par refroidissement 0,5 à 1 gr. de ces cristaux qui étaient fortement souillés de diphényle. Ces deux fractions semblaient être identiques.

Après avoir séparé ce corps, il est resté une huile épaisse, fortement colorée en brun rouge que n'a rien laissé déposer. C'était la première fois que j'ai rencontré cette tendance à la non cristallisation.

J'ai expliqué ce fait par la présence d'une grande quantité de diphényle qui vraisemblablement venait gêner les dépôts cristallins. Au bout de 1 à 2 mois, l'huile était devenue très épaisse et se solidifiait peu à peu.

J'ai étudié les cristaux recueillis et l'huile visqueuse.

a) *Etude des cristaux.* — Je n'ai pu avoir, au début, qu'une idée de ces cristaux. En effet, ils n'étaient pas purs et j'avais très peu de matière. Nous en verrons l'étude détaillée au chapitre II.

Je n'ai pu les purifier par cristallisation. Je n'ai pu déterminer le point de fusion, car ce produit se sublime. Chauffé brusquement il explose en donnant un miroir métallique. Supposant un métal-carbonyle, je l'ai attaqué par l'acide nitrique : il se décompose en donnant un dégagement d'oxyde de carbone. Dans la solution nitrique, j'ai caractérisé du tungstène ou du molybdène.

Je n'avais pas assez de matière pour faire des analyses plus complètes, malgré tout, j'avais tous les indices d'un métal-carbonyle.

Nous verrons, par la suite, que ces prévisions se sont trouvées réalisées.

b) *Etude de l'huile brun rouge.* — Cette huile a été soumise à la distillation fractionnée sous 18 mm.

J'ai ainsi isolé les mêmes produits déjà trouvés dans les autres opérations :

Phénol.....	Traces
Diphényle.....	20 à 25 gr.
Triphénylcarbinol.....	6 à 7 gr.
Triphénylméthane.....	1 à 2 gr.
Triphénylvinylalcool.....	2 à 3 gr.
Benzile.....	0,5 à 1 gr.
Huile rouge contenant du diphénylcétène.	

Donc, pour les produits organiques, rien de nouveau. J'ai isolé des corps dont la présence a déjà été remarquée lors des expériences précédentes.

L'interprétation en reste la même.

Le triphénylcarbinol et le triphénylméthane se sont produits par l'intermédiaire de la benzophénone. Le triphénylvinylalcool est expliqué par la présence de diphénylcétène. Quant au benzile, il sort du complexe directement. Je remarque qu'ici j'ai trouvé très peu de triphénylméthane et effectivement j'ai constaté un dégagement d'hydrogène, lors de l'hydrolyse, qui ne semblait pas complet.

J'ai trouvé des résultats identiques à quelques % près dans le cas du molybdène.

L'on peut donc dire que ces deux métaux réagissent de même façon, en donnant non seulement les mêmes produits organiques, mais comme nous allons le voir, des métaux carbonyles analogues.

D. — Métaux-carbonyles.

a) *Molybdène-carbonyle*. — Pour tous les détails opératoires, voir au chapitre II.

Après une vingtaine d'opérations, après avoir

chassé l'éther au bain-marie, j'ai réussi à obtenir 20 gr. environ de cristaux bruts.

Ces cristaux étaient souillés de diphényle. Je les ai purifiés par sublimation, j'ai alors obtenu de beaux cristaux blancs à aspect métallique qui répondent bien à la formule $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Ce molybdène-carbonyle a été obtenu la première fois par L. Mond, H. Hirtz et M. D. Cowap (1) en faisant passer de l'oxyde de carbone à 200° et sous 150 atmosphères sur du molybdène métallique obtenu par réduction à aussi basse température que possible de l'oxychlorure par l'hydrogène.

b) *Tungstène-carbonyle*. — La méthode de A. Job appliquée au cas du molybdène ayant donné ce résultat, je pouvais m'attendre à obtenir de la même façon du tungstène-carbonyle.

Effectivement les cristaux obtenus, dans les mêmes conditions que pour le molybdène, ont bien été caractérisés comme étant du tungstène-carbonyle, comme nous allons le voir.

J'ajouterai que L. Mond, H. Hirtz et M. D. Cowap (2) n'avaient pas pu obtenir ce métal-carbonyle par action directe de l'oxyde de carbone sur le tungstène réduit.

1. *Chem. Soc.*, t. 97, p. 798-810.

2. *Loc. cit.*

CHAPITRE II

LE TUNGSTÈNE-CARBONYLE (1)

J'ai indiqué un peu plus haut que les cristaux obtenus après avoir chassé l'éther au bain-marie contenaient de l'oxyde de carbone et du tungstène (ou du molybdène). Voulant faire l'étude complète de ces cristaux et en donner la formule, je me suis mis à en préparer une vingtaine de grammes en cherchant à avoir le meilleur rendement. J'ai utilisé la méthode générale, mais en employant certaines précautions. Je donnerai tous les détails pour le tungstène-carbonylé, la préparation du molybdène-carbonylé se faisant de la même façon.

Sa préparation.

Dans le ballon à agitation interne, on met :
50 cc. de benzine anhydre,
50 cc. d'éther anhydre,
20 gr. d'hexachlorure de tungstène, soit : 1/20 de molécule.

Le ballon est plongé dans la glace fondante et mis

en atmosphère d'oxyde de carbone. On fait tomber, par l'ampoule, du bromure de phénylmagnésium, goutte à goutte, pour que la température interne du ballon reste à 1°. L'introduction du dérivé magnésien se fait à raison de 100 cc. en 1 heure 1/2. On introduit le composé magnésien jusqu'à ce que l'oxyde de carbone ne soit plus absorbé. J'ai ainsi introduit jusqu'à 400 cc. de bromure de phénylmagnésium et fixé des quantités d'oxyde de carbone variant entre 14 et 16 litres.

J'indique en passant, qu'à partir d'un certain volume de dérivé magnésien introduit (300 cc.) on ne constate plus des absorptions d'oxyde de carbone proportionnelles aux quantités de bromure de phénylmagnésium introduites : ceci tient à ce que le rôle de l'activeur s'épuise à la longue, le complexe n'ayant pas une très longue durée de vie. Pour avoir un bon rendement en métal-carbonyle, l'essentiel était de fixer le plus d'oxyde de carbone possible.

Quand l'oxyde de carbone n'est plus fixé, après 6 à 7 heures d'agitation, on jette le contenu du ballon sur de la glace (500 gr.) dans une ampoule à décanter ; on décante l'eau et l'acidifie peu à peu par de l'acide sulfurique.

En opérant ainsi, l'hydrolyse est moins brutale et j'ai constaté de bien meilleurs rendements en métal-carbonyle.

La couche éthérée est décantée, lavée avec une solution de bicarbonate de soude, puis mise à sécher sur sulfate de magnésie. Après une nuit de

repos, la couche éthéro-benzénique est filtrée et mise dans un ballon.

Le ballon est plongé dans de l'eau tiède (25°) et branché sur une trompe à eau par l'intermédiaire d'un récipient plongé dans un mélange réfrigérant destiné à condenser la majeure partie de l'éther.

On évite ainsi de chauffer le liquide, ce qui entraîne toujours une destruction d'une partie du métal-carbonyle.

On voit, quand presque tout l'éther est chassé, apparaître de superbes cristaux, de forme lamellaire à la surface du liquide. On laisse ainsi sous vide jusqu'à ce que tout l'éther soit parti.

On plonge alors le ballon dans la glace : le métal-carbonyle se dépose (il est insoluble dans la benzine).

On filtre sur Büchner et lave les cristaux avec un peu de benzine. Ces cristaux bruts représentaient généralement 2 à 3 grammes. Pour le molybdène, le rendement est supérieur : j'ai obtenu jusqu'à 3,5 grammes de cristaux bruts.

En prenant une moyenne de 2,5 gr. à chaque opération, on arrive pour les quantités de tungstène et d'oxyde de carbone qui entrent en jeu à :

954 cc. d'oxyde de carbone,

1,3 gr. de tungstène,

que l'on retrouve sous forme de tungstène-carbonyle $W(CO)_6$.

14,4 % du tungstène (introduit 9 gr.) sont donc

entrés en combinaison avec l'oxyde de carbone pour fournir le métal-carbonyle.

Sa purification.

Le corps obtenu est un produit brut, il est toujours souillé de diphényle. J'ai profité du fait qu'il est sublimable pour le purifier.

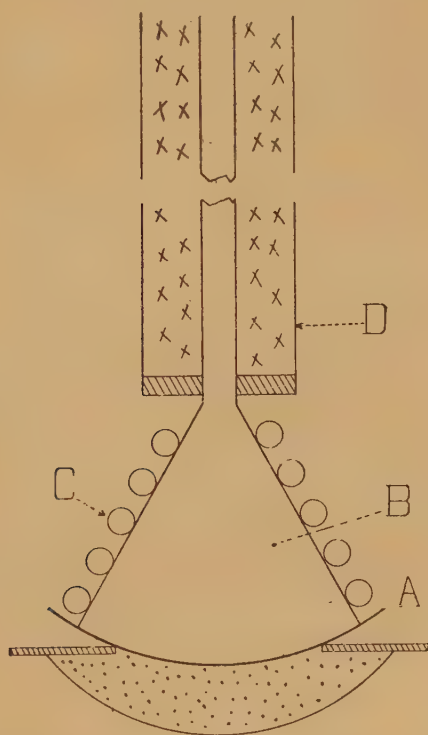


Fig. 8.

J'ai utilisé l'appareil représenté par la figure 8.

Le métal-carbonyle brut est placé dans un verre de montre A de 5 cm. de diamètre qui peut être

chauffé au bain de sable. Le verre de montre est surmonté d'un entonnoir B dont le diamètre est inférieur de 1 cm. à celui du verre de montre.

Cet entonnoir doit posséder une longue queue, 30 à 40 cm., qui servira de réfrigérant. Le diamètre intérieur doit être assez large pour éviter toute obstruction et le verre assez mince pour obtenir une bonne réfrigération.

Le cône de l'entonnoir est refroidi à l'aide d'un serpentín en plomb C, où circule de l'eau à 0°. La tige est munie d'une chemise D destinée à contenir de la glace.

Le verre de montre repose sur une plaque d'amiante percée d'un trou de 4 cm. de diamètre pour isoler le haut de l'appareil.

On chauffe doucement le bain de sable; la température ne doit jamais dépasser 110°-120°, sous peine de voir le métal-carbonyle se décomposer. L'intérieur de l'entonnoir se tapisse bientôt de superbes cristaux blancs. Dans le verre de montre il reste un résidu charbonneux contenant du tungstène venu d'un commencement de décomposition.

On obtient ainsi un corps très pur.

Ses propriétés.

Le tungstène-carbonyle se présente sous la forme de cristaux blancs. Ils sont insolubles dans la benzine, très peu solubles dans l'alcool et l'éther. Le tétrachlorure de carbone les dissout à froid.

Il commence à se sublimer dès 50°, ce qui rend très difficile la détermination d'un point de fusion.

Les acides chlorhydrique et nitrique ne l'attaquent pas. L'acide sulfurique ne le détruit pas. Il n'est pas attaqué par l'eau de brome.

L'acide nitrique fumant (48° B) le détruit immédiatement avec un dégagement d'oxyde de carbone. L'eau n'attaque pas le tungstène-carbonyle.

Chauffés dans un tube à essais, sans précautions, les cristaux de tungstène-carbonyle se décomposent subitement vers 100° en déflagrant. On obtient un miroir de tungstène métallique et un dépôt d'oxyde bleu de tungstène; à la sortie du tube, les vapeurs brûlent avec une flamme éclairante.

Si on le chauffe plus doucement, il se sublime d'abord et ne déflagre que vers 150°-200° en laissant un résidu d'oxyde de tungstène.

Ce corps est stable à la température ordinaire; la lumière est sans action sur lui.

En solution dans l'éther il ne tarde pas à se décomposer. L'éther se colore en jaune au bout de quelques heures.

Après plusieurs semaines, il s'est déposé un précipité floconneux jaune brun contenant du tungstène.

Analyse du tungstène-carbonyle.

J'ai dosé le tungstène et l'oxyde de carbone.

a) *Dosage du tungstène.* — Le tungstène-carbonyle a été attaqué par l'acide nitrique fumant (48° B.)

à froid, dans une fiole conique : il faut opérer doucement, pour ne pas avoir de projections. Quand l'attaque est finie, on chauffe légèrement, pour achever la décomposition. Le tungstène est passé en solution.

Il a été dosé de deux façons différentes :

1° La solution nitrique est évaporée à sec, puis on calcine à l'air dans un creuset de platine.

On pèse le trioxyde.

Corps pesé	WO ³	W	W %
0,3876 gr.	0,2567 gr.	0,2036 gr.	52,53
0,8432 gr.	0,5578 gr.	0,4424 gr.	52,47

2° On chasse l'acide nitrique et on précipite par un excès de solution concentrée de nitrate mercurieux. Il se dépose un précipité jaune que l'on sèche et calcine ; on pèse le trioxyde.

Corps pesé	WO ³	W	W %
0,4763 gr.	0,3114 gr.	0,2470 gr.	51,86
0,5892 gr.	0,3858 gr.	0,3060 gr.	51,95

b) *Dosage de l'oxyde de carbone.* — J'avais pensé attaquer le métal carbonyle par l'acide nitrique fumant et recueillir l'oxyde de carbone dégagé pour le doser comme M. Cassal le fit pour le chrome-carbonyle. Mais, la méthode possède un gros écueil ; une partie de l'oxyde de carbone se retrouve à l'état de gaz carbonique et on est obligé de tenir compte de cette oxydation de l'oxyde de carbone.

Je n'ai pas effectué de combustion en brûlant la substance dans un courant d'oxygène en présence

d'oxyde de cuivre, vu la volatilité du tungstène-carbonyle. On risquerait ainsi de sublimer une partie du métal-carbonyle au lieu de l'oxyder.

J'ai utilisé la combustion argento-sulfo-chromique (1). C'est un dosage de carbone. Je rappelle le principe de la méthode. Le corps est brûlé par du chromate d'argent en présence d'acide sulfurique. On mesure le volume de gaz carbonique dégagé et on calcule le pourcentage de carbone. Cette méthode donne une précision de 1 % de C.

J'ai vérifié si la méthode s'appliquait en dosant le carbone dans du chrome-carbonyle et dans du molybdène-carbonyle. Les résultats trouvés furent les suivants :

	Calculé		Trouvé	
	C %	CO %	C %	CO %
Cr (CO) ⁶	32,7	76,3	32,5-32,6	75,9-76,1
Mo (CO) ⁶	27,2	63,6	27,1-27,3	63,3-63,7

Constatant une excellente concordance, j'ai opéré de la même manière avec le tungstène-carbonyle.

On pèse une quantité connue de corps dans un petit tube à essai que l'on glisse dans une fiole conique contenant 4 gr. de chromate d'argent et 15 gr. d'acide sulfurique concentré en prenant soin que l'oxydant ne vienne pas en contact avec le métal-carbonyle. On met en relation la fiole conique avec une burette de Bunte de 300 cc. de capacité, remplie de mercure. Quand l'appareil est branché, on

1. Simon, *C. R.*, 178, 1924, p. 1816. *C. R.*, 174, p. 1706.

agite la fiole conique pour mettre l'oxydant en contact du métal-carbonyle : on constate un dégagement de gaz. On chauffe au bain-marie 1/2 heure pour achever l'oxydation, et on fait la lecture finale à la même température qu'au début.

Le % de carbone est donné par la formule :

$$\frac{V \times K}{P} = \% C$$

V : volume lu.

K : facteur de correction.

P : poids de substance pesé.

J'ai ainsi trouvé :

P.	V.	p.	t.	K.	C %	CO %
0,3432 gr.	142 cc.	757 m/m.	22°	49,62	20,42	47,71
0,2985 gr.	122 cc.	758 m/m.	22°	49,69	20,31	47,45
0,3148 gr.	130 cc.	758 m/m.	22°	49,69	20,53	47,96

Si l'on admet des rapports simples entre le tungstène et l'oxyde de carbone, la formule très probable pour le tungstène-carbonyle est $W(CO)_6$.

Les résultats de mes dosages étant :

% W.....	52,53-52,47-51,86-51,93
% CO.....	47,71-47,45-47,96

et les pourcentages calculés étant respectivement :

% W.....	52,27
% CO	47,72

CONCLUSIONS

En résumé, dans l'étude de l'action de l'oxyde de carbone sur le bromure de phénylmagnésium en présence de différents chlorures anhydres, j'ai isolé les produits suivants :

	NiCl ₂	CoCl ₂	FeCl ₃	VCl ₃	MoCl ₅	WCl ₆
Produits organiques	← diphényle →					
	← triphénylcarbinol →					
	← triphénylméthane →					
	benzoïne	benzile	benzaldéhyde	← benzile →	← triphénylvinylalcool →	
			benzophénone	← diphénylcétène →		
Métaux-carbo-nyles	existe	existent	existe	inconnu	préparé par une nouvelle technique	trouvé

Comme nous l'avons vu, la réaction est la même dans tous les cas. En présence de chlorure anhydre l'oxyde de carbone est absorbé à raison de 1 molécule de gaz pour 1 molécule de bromure de phénylmagnésium. Les produits organiques trouvés diffèrent suivant les chlorures métalliques employés. Le triphénylcarbinol et le triphénylméthane sont des produits constants dans ces réactions. Le benzile se trouve dans les cas du chlorure de cobalt, du chlorure de vanadium, du chlorure de molybdène

et du chlorure de tungstène; le triphénylvinylalcool, avec l'emploi des chlorures de vanadium, de molybdène et de tungstène.

Pour ce qui est des métaux-carbonyles, ils se forment dans tous les cas, sauf dans celui du trichlorure de vanadium et le processus réactionnel est le même.

L'oxyde de carbone est activé par le chlorure métallique; il se fixe alors sur le dérivé magnésien en donnant un complexe instable qui se scinde, lors de l'hydrolyse, en produits qui peuvent se classer en 3 groupes :

a) Mise en liberté de benzophénone qui sert d'intermédiaire au triphénylcarbinol et au triphénylméthane par réduction.

b) Mise en liberté de groupements $C^6H^5 - CO -$ qui conduisent au benzile, benzoïne (par hydrogénation), benzaldéhyde.

c) Formation de métaux-carbonyles.

Le triphénylvinylalcool s'explique par la présence du diphénylcétène qui provient de la fixation de l'oxyde de carbone sur le dérivé magnésien.

Tous ces dérivés se forment par l'intermédiaire de composés phénylés instables sur lesquels l'oxyde de carbone se fixe après son activation par le chlorure métallique; ces molécules d'oxyde de carbone sont ainsi devenues plus aptes à entrer en réaction.

Le sel métallique sert d'activateur, à condition toutefois que sa combinaison avec la molécule organique soit assez instable et permette sa régénération

facile. Ainsi, dans le cas du cuivre, quand le complexe phénylé est stable, l'oxyde de carbone n'est plus fixé.

Dans les conditions ordinaires, en l'absence d'activateur, l'oxyde de carbone ne réagit pas sur le bromure de phénylmagnésium. En effet, le carbone a une grande tendance à se lier à d'autres atomes par covalence : c'est la raison du peu de mobilité de ses composés. Les éléments minéraux ont, au contraire, une tendance plus grande à se lier par électrovalence d'où une ionisation plus facile de leurs combinaisons. Par suite, pour donner de la mobilité aux composés du carbone, on a donc intérêt à y annexer plus ou moins étroitement des éléments minéraux. La conclusion est que si l'on veut connaître plus aisément les lois de la mobilité des molécules organiques, il faut s'adresser à des composés mixtes comme les dérivés organométalliques.

Le sel métallique est, en effet, apte à favoriser le déséquilibre électronique. Les composés phénylés obtenus présentent une activité chimique toute particulière. L'oxyde de carbone est capté. Le bromure de phénylmagnésium constitue alors un réactif de choix pour révéler la forme active de la molécule organique à laquelle il sert d'accepteur. Ce bromure magnésien nous la révèle parce qu'il est lui-même mobile et parce que les composés obtenus se trouvent par leur structure être les témoins des réarrangements dont ils sont issus.

Au point de vue des métaux-carbonyles, nous

avons vu que le fer et le nickel obtenus réduits par les dérivés magnésiens, sont seuls capables de donner, par eux-mêmes, des métaux-carbonyles. Ces deux métaux donnent en effet, sans faire intervenir la température et la pression, des métaux-carbonyles, par action directe de l'oxyde de carbone sur le métal réduit.

Le cobalt et le molybdène-carbonyle avaient été obtenus par action directe de l'oxyde de carbone sur le métal réduit mais sous forte pression.

Le tungstène-carbonyle, lui, n'était pas connu.

Les activations avec le pentachlorure de molybdène et l'hexachlorure de tungstène ainsi que l'existence de tungstène-carbonyle, constituent une belle vérification des théories de A. Job et viennent leur apporter une nouvelle contribution. C'est en effet en me basant sur ses théories que j'ai trouvé le moyen de préparer par une nouvelle méthode le molybdène-carbonyle et c'est par l'application de ses idées que j'ai pu découvrir le tungstène-carbonyle.

Il est très probable que d'autres métaux-carbonyles pourront être préparés de la sorte et, notamment l'uranium-carbonyle : l'uranium se trouve en effet, avec le chrome, le molybdène et le tungstène dans la même colonne verticale du tableau de la classification périodique.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
PRÉFACE	7
INTRODUCTION	9

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER. — Matières premières et leur dosage. . .	17
CHAPITRE II. — Appareil utilisé	27

DEUXIÈME PARTIE

<i>Action de l'oxyde de carbone sur le bromure de phénylmagnésium en présence de chlorure de nickel et de chlorure de cobalt.</i>	33
A) Absorption de l'oxyde de carbone	33
B) Hydrolyse du liquide	38
C) Etude de la couche aqueuse.	41
D) Etude de la couche éthérée.	42
E) Les métaux-carbonyles.	51
F) Mécanisme de la réaction	52

TROISIÈME PARTIE

<i>Action de l'oxyde de carbone sur le bromure de phénylmagnésium en présence de perchlorure de fer</i>	63
A) Etude de la réaction.	63
B) Etude des produits formés.	74
C) Fer-Carbonyle	81
D) Etude de la poudre noire.	82
E) Etude du mécanisme de la réaction.	84

QUATRIÈME PARTIE

<i>Action de l'oxyde de carbone sur le bromure de phénylmagnésium en présence du bichlorure de vanadium.</i>	89
A) Etude de la réaction	90
B) Etude des produits formés.	97
C) Interprétation de la réaction.	102

CINQUIÈME PARTIE

<i>Action de l'oxyde de carbone sur le bromure de phénylmagnésium en présence de pentachlorure de molybdène et d'hexachlorure de tungstène.</i>	107
---	-----

CHAPITRE PREMIER. — Activation de l'oxyde de carbone par le pentachlorure de molybdène et l'hexachlorure de tungstène.	110
--	-----

A) Etude de la réaction.	110
B) Etude de la couche aqueuse	116
C) Etude de la couche étherée.	117
D) Métaux-carbonyles	120

CHAPITRE II. — Le tungstène-carbonyle.	122
--	-----

Sa préparation	122
Sa purification	125
Ses propriétés	126

Analyse du tungstène-carbonyle.	127
---	-----

CONCLUSIONS.	131
----------------------	-----

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Analyse des cristaux et des poudres
par les rayons X.

Vu et approuvé :

Paris, le 10 avril 1929.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

C. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY



